

博士論文(要約)

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

目次

第 1 章	序論	4
1.1	研究背景	4
1.2	シリセン研究の現状	5
1.2.1	第一原理計算によるシリセンの構造の計算	5
1.2.2	Ag(111)表面上のシリセン	6
1.3	論文の構成と内容	12
第 2 章	代数的整数論を用いた 2 次元格子整合理論	15
2.1	緒言	15
2.2	格子整合の理論	16
2.3	格子整合理論の 2 次元系の構造モデル構築への応用	21
2.4	第 2 章まとめ	27
第 3 章	Ag(111)単結晶上のシリセンの構造	30
3.1	緒言	30
3.2	実験方法	30
3.3	Ag(111)上シリセンの成長	32
3.3.1	Ag(111)上シリセンの成長条件	32
3.3.2	Ag(111)上シリセンの成長様式	43
3.4	単層構造(4×4 相)の構造解析	48
3.5	多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相)の構造解析	59
3.6	第 3 章まとめ	78
第 4 章	まとめ	80
4.1	まとめ	80
4.2	展望	82
補遺 A	14 族元素からなるハニカム構造の電子物性	86
A.1	ディラックコーン	86
A.2	ランダウ量子化	88
補遺 B	命題 4 のベクトルを用いた証明	89
補遺 C	代数的整数論	91
C.1	環	91
C.2	代数的整数	93
補遺 D	定理 9 の証明	95
補遺 E	実験原理、装置	97
E.1	実験原理	97
E.1.1	低速電子回折	97
E.1.2	全反射高速陽電子回折	104

E.2 実験装置-----	105
研究業績-----	107
謝辞-----	111

第1章 序論

1.1 研究背景

2次元系の物質は空間的な閉じ込め効果や3次元系に比べて単純な構造や対称性によって、3次元系にはない興味深い物理現象がみられる。例えば、磁場下の2次元電子系におけるランダウ量子化はもっとも有名な例である[1]。また、炭素からなる2次元ハニカム格子(グラフェン)は、2次元ハニカム格子という高い対称性に由来してディラック電子などの多くの特異な物性を持つ[2-8]。また、2次元物質同士を重ねることができ、その積層構造が新しい機能性材料となる可能性もある。たとえば、グラフェンと二硫化モリブデンの積層構造は高効率の太陽電池となる可能性が報告されている[9]。また、グラフェン、六方晶窒化ホウ素、金属カルコゲナイドの2次元物質を積層したフレキシブルなLED(Light Emitting Diodes)が開発されている[10]。このように、2次元物質は新たな機能発現の場として注目されている。近年の実験技術の進歩によって、多様な2次元物質の作製と測定が可能になり、多くの研究者によって基礎物性および材料科学の観点から2次元物質の探索と評価が行われている。

様々な2次元系物質の中でもグラフェンは現在、理論、実験の両面でもっとも盛んに研究が行われている物質の一つである[2-8]。グラフェンは2004年にスコッチテープによる剥離によりグラファイトから作製された。グラフェンは図1のようなディラックコーンという特殊な電子状態をもつ[11]。ディラックコーンについての詳細は補遺Aに示した。通常、フェルミエネルギーがバンド端に来ると電子の速度は0になる。一方グラフェンでは、図1.1に示すようにブリルアンゾーンのK, K'点で有限のフェルミ速度をもって直線的に貫通している。すなわち、電子の有効質量はフェルミエネルギー近傍で0になる。そのためグラフェン中の電子はシュレディンガー方程式では記述できず、相対論的なディラック方程式で記述される。このディラック電子に由来して異常量子ホール効果を示す、非常に大きな電子移動度をもつなどの興味深い物性をもつ。シリコンの電子移動度が $1500 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ [12]なのに対し、グラフェンではその100倍という大きな値を示す[13]。このことから、高速かつ低消費電力なデバイスの候補としても研究が行われている。

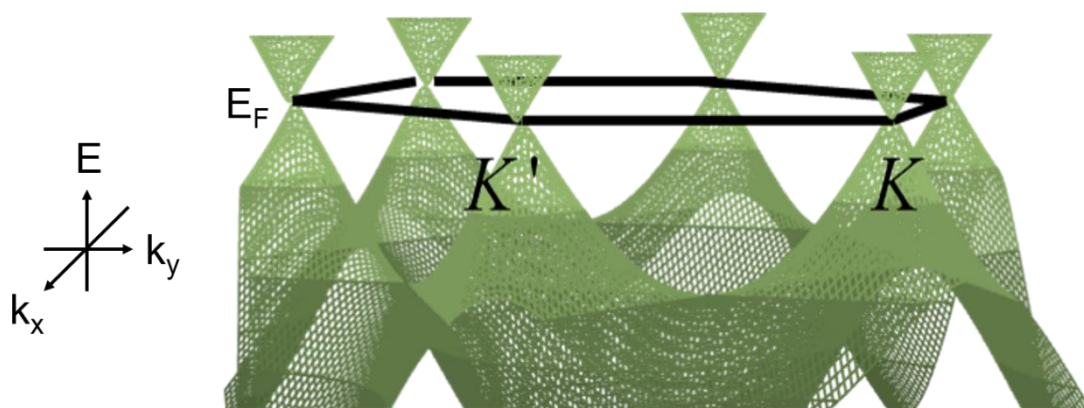


図1.1 グラフェンのバンド構造
黒線はブリルアンゾーンをあらわす。

グラフェンはディラック電子に由来して多くの興味深い物性を示すことから、グラフェン研究に触発されてディラック電子系の探索と評価が盛んにおこなわれている。その中でも注目されているのがケイ素(Si)の2次元ハニカム格子(シリセン)である。シリセンはグラフェンの炭素原子をすべてシリコンに置き換えた物質である。シリコンは周期表で炭素と同族であり、結晶構造がダイヤモンド構造をとるなど化学的性質が似ている。しかし、グラフェンを層状に重ねたグラファイトが安定に存在するのに対し、シリコンではそのような構造は自然界に存在しない。しかし、第一原理計算ではシリセンが安定に存在しうることが報告されている[14-16]。シリセンはグラフェンのもつ特異な性質をもつと理論的に考えられている[16]。さらに、シリセンはグラフェンにはない物性を持つとも予想されている。Kane と Mele はスピン軌道相互作用の大きいグラフェンができた場合、それは2次元トポロジカル絶縁体になると理論的に示した[17]。しかし、炭素のスピン軌道相互作用は極めて小さい[18]。一方、Siのスピン軌道相互作用は炭素より3桁程度大きく meV のオーダーをもつ。そのためシリセンはトポロジカル絶縁体の有力候補としても挙げられている[19,20]。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良いと考えられる。このことからシリセンはグラフェンを凌駕する物質になる可能性がある。次節ではシリセン研究の最近の進展について述べる。

1.2 シリセン研究の現状

1.2.1 第一原理計算によるシリセンの構造の計算

グラフェンが単離される以前から、シリコンがハニカム構造をとった場合、座屈した構造(buckled構造)をとるのがエネルギー的に最も安定であることが示されており、シリセンの概念はグラフェンの単離以前から存在した[14,15]。

グラフェンは全ての炭素原子が同一平面上にあるplanar構造である。一方で、図1.2に示すようにシリコンがハニカム構造をとった場合、planar(PL)、low-buckled(LB)、high-buckled(HB)の3種類の構造をとりうることを示された[16]。PLはグラフェン同様の平面構造、LB、HBは

座屈した構造をもつ。Si-Siの結合長は 2.25 \AA であり、ダイヤモンド構造におけるSi-Si結合長(2.35 \AA)よりも小さい。そして高さ方向のひずみはHBが 2.13 \AA 、LBが 0.44 \AA である。

さらにシリコンが2次元ハニカム構造をとった場合のバンド構造を計算したものが図1.3である。PLおよびLBでは π 、 π^* バンドがブリルアンゾーンのK、K'点において直線的に交差している。グラフェンに特有なディラックコーンがPL構造だけでなく、ひずんだ構造であるLBでも存在することがわかる。

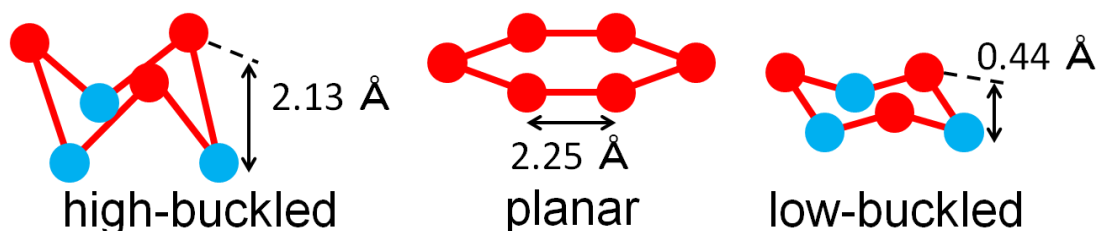


図 1.2 第一原理計算により得られるシリセンの構造

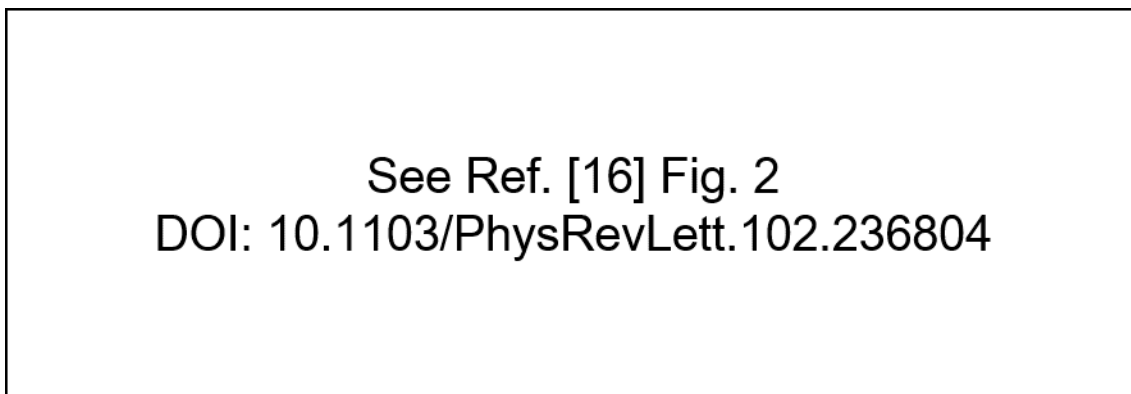


図 1.3 シリセンのバンド構造[16]

1.2.2 Ag(111)表面上のシリセン

2010年末にLalmiらは、Ag(111)基板上にシリセンをはじめて作製したと報告した[21]。またIr(111)[22]やSi(111)上ZrB₂(0001)薄膜上[23]でもシリセンの作製が報告されている。

図1.4はAg(111)上のシリセンの走査トンネル顕微鏡(STM)による像であり、Si原子がハニカム構造を形成していることがわかる[21]。なお図中の矢印は銀基板の結晶方向である。低速電子回折(LEED)の結果からシリセンはAg(111)表面に対して $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ の超構造をとると報告された。これらの結果から図1.4に示すモデルが提案された。図1.5の青丸はシリコン原子、白丸は銀原子、黒線は $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ の単位格子である。ここでSTM像におけるSi-Siの距離は 1.7 \AA である。一方、図1.4の構造モデルのSi-Siの距離は 2.1 \AA である。この矛盾から図1.4の構造モデルは誤りであることが指摘された[24]。

See Ref. [21] Fig. 2(a)
DOI: 10.1063/1.3524215

図 1.4 Ag(111)上シリセンの STM 像[21]

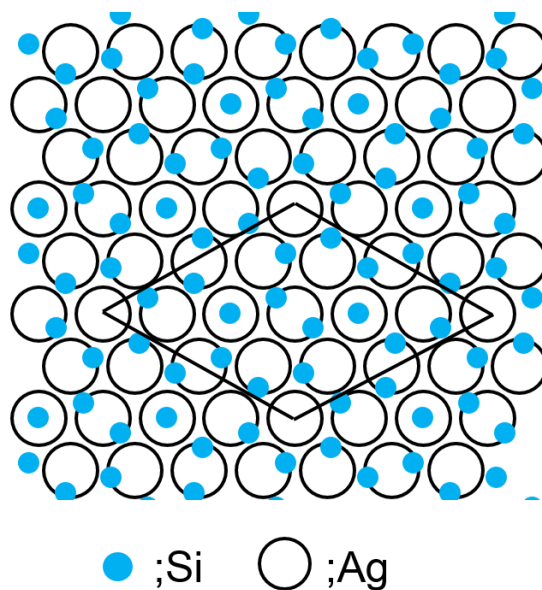


図 1.5 $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ の構造をもつシリセンのモデル

青が Si 原子、白が Ag 原子、黒線が $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ の単位胞をあらわす。

2012 年以降、Ag(111)表面上にシリセンを合成することに成功したという報告が相次いでなされた[25-31]。Ag(111)上のシリセンは 4×4 , $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をとることが複数の実験グループによって示された[25-31]。下図は 4×4 , $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造を持つシリセンの LEED パターン(図 1.6)と STM 像(図 1.7)である。STM 像から Si が 2 次元的に成長している様子が見て取れる。ここで、 4×4 は単相で得られたとの報告があるのに対し、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ は単相で得られたという報告はない。現段階で各超構造の成長条件やその構造は、Si が本当にハニカム格子を形成しているのかという問題も含めて、明らかになっていない。

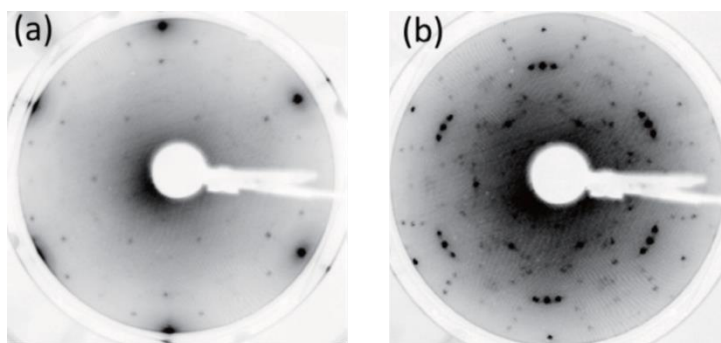


図 1.6 Ag(111)上シリセンの LEED パターン[25]

(a)は 4x4、(b)は 4x4 と $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ が共存した LEED パターンである。

※Copyright (2012) The Japan Society of Applied Physics

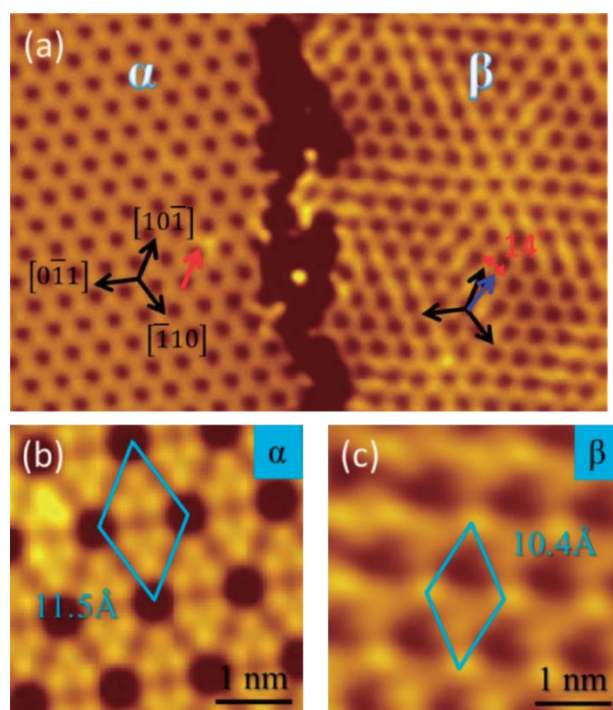


図 1.7 4x4 および $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をもつシリセンの STM 像[25]

相 α は 4x4、相 β は $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をもつ。

(a) $I=0.2$ nA, $V=-0.7$ V, 15.5 nm \times 23 nm (b) $I=0.2$ nA, $V=0.5$ V, 3.8 nm \times 3.8 nm

(c) $I=0.2$ nA, $V=-0.2$ V, 3.8 nm \times 3.8 nm

※Copyright (2012) The Japan Society of Applied Physics

Ag(111)上のシリセンは Ag(111)基板の上に Si を蒸着するという簡単な方法で作製できるため、盛んに研究されている。しかし、Ag(111)上のシリセンがディラック電子を持つか否かという基本的な問題さえ論文間で意見が分かれている。Vogt らは角度分解光電子分光(ARPES)により 4x4 構造のバンド構造を調べた[27]。図 1.8 は ARPES によって得られた 4x4 超構造をもつシリセンのバンドである。彼らは、シリセンは直線的なバンドをもつことを見出し、

これがディラックフェルミオンに由来するものと報告した。

See Ref. [27] Fig. 3
DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.155501

図 1.8 4x4 シリセンのバンド構造[27]

(a)左は Ag(111)基板の ARPES 像、右は 4x4 シリセン/Ag(111)の ARPES 像である。(b) Si 二次元格子および Ag(111)のブリルアンゾーン。赤い矢印は ARPES を測定した範囲を示す。

Vogt らがディラックコーンの存在を報告したのに対し、Lin らは磁場下におけるランダウ準位の測定により Vogt らとは相反する結果を示した[28]。図 1.9 は 4x4 の超構造をもつシリセンと HOPG に垂直に磁場をかけたときの走査トンネル分光(STS)の測定結果である。黒、赤、青のスペクトルはそれぞれ 0T、3T、7T の磁場をかけたときのスペクトルである。HOPG ではランダウ準位に起因した複数のピークが現れるのに対し、シリセンではランダウ準位は観測されなかった。この実験結果と第一原理計算により Ag 上のシリセンは基板との相互作用が大きくディラックコーンは存在しないと報告された。

See Ref. [28] Fig. 3(c), (d)
DOI: 10.1103/PhysRevLett.110.076801

図 1.9 4x4 シリセンと HOPG の STS スペクトル[28]

構造と電子状態は関連が強いので、Ag 上のシリセンの構造を明らかにすれば、電子状態に

関する矛盾は解消されると考えられる。しかし Ag(111)上のシリセンの構造は確立していない。STM 観察により 4×4 や $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ の超構造を持つシリセンの構造が提案されている[25-31]。しかし、一般に STM 像は構造と電子状態の両方の寄与があるため正確な構造決定はできない。例えば、図 1.7 に示したように、 4×4 シリセンの STM 像には、単位格子内に 6 個の明点がある。しかし、原子 1 個 1 個は見えない。また Resta らと Majzik らは独立に、原子間力顕微鏡(AFM)により 4×4 の超構造をもつシリセンの原子分解能観察を試みた[29,30]。しかし、AFM 像は図 1.7(b)に示した STM 像と変わらず、 4×4 の単位胞内に 6 個の明るい点が見えるのみだった。AFM 観察でも Si 原子がハニカム構造をとっていることを証明するには至らなかった。

4×4 構造の構造モデルは、STM 観察と第一原理計算により得られた座屈したハニカム格子モデルがある[25,27]。図 1.10 は 4×4 シリセンの STM 像、第一原理計算により得られた構造、第一原理計算によりシミュレートされた STM 像である。STM 像とシミュレートされた STM 像はよく一致している。しかしこのモデルが正しいかどうかは自明ではない。STM で原子分解能の像が得られていない以上、 4×4 シリセンが本当に Si からなるハニカムシートなのかさえ自明ではない。実際、Feng らは上記とは異なるハニカム格子ではない構造を 4×4 超構造のモデルとして提案している[31]。彼らは、STM 像における corner hole-like な特徴は Si 原子が欠損していることに由来すると考え、図 1.11 のようなモデルを提案した。彼らのモデルでは、Si の欠損により生じたダングリングボンドに水素が結合している。このモデルも第一原理計算によりシミュレーションした STM 像は実験の STM 像を再現すると Feng らは主張している[31]。

See Ref. [27] Fig. 5
DOI: 10.1103/PhysRevLett.108.155501

図 1.10 (a) 4×4 シリセンの STM 像[27] (b)第一原理計算による 4×4 シリセンの最適構造 (c)第一原理計算による STM 像のシミュレーション[27]

(a) $I=0.2$ nA , $V=0.5$ V , 6 K, 3.8 nm \times 3.8 nm. 青線は 4×4 の単位格子をあらわす。 (b) 4×4 シリセンの top view と AA'で切ったときの side view である。赤、黄色が Si 原子、白、灰色が銀原子をあらわす。

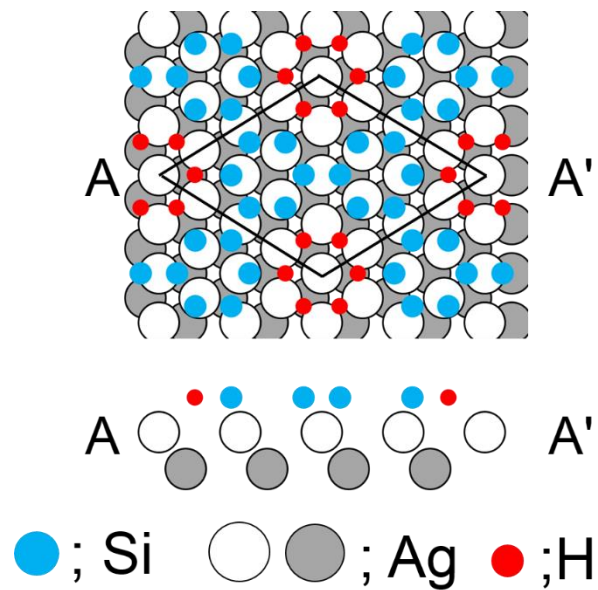


図 1.11 Feng らによって提案された構造モデル[31]

Top view と AA' で切ったときの side view である。赤 Si 原子、白、灰色が銀原子、青が水素原子をあらわす。

$\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の超構造を持つシリセンのモデルも複数提案されている。図 1.12 に示すように Jamgotchian らは $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ の単位胞内に 14 個の Si 原子を含むハニカム格子モデルを提案している[26]。一方で Lin らは、単位胞内に 18 個の Si 原子を含むハニカム格子モデルを提案している[25]。 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 超構造の STM も 4×4 超構造と同様に原子分解能な像は得られておらず、どちらのモデルが正しいかという問題は決着していない。また、どのような条件で 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ といった構造が現れるのかというシリセンの成長条件にも不明な点がある。

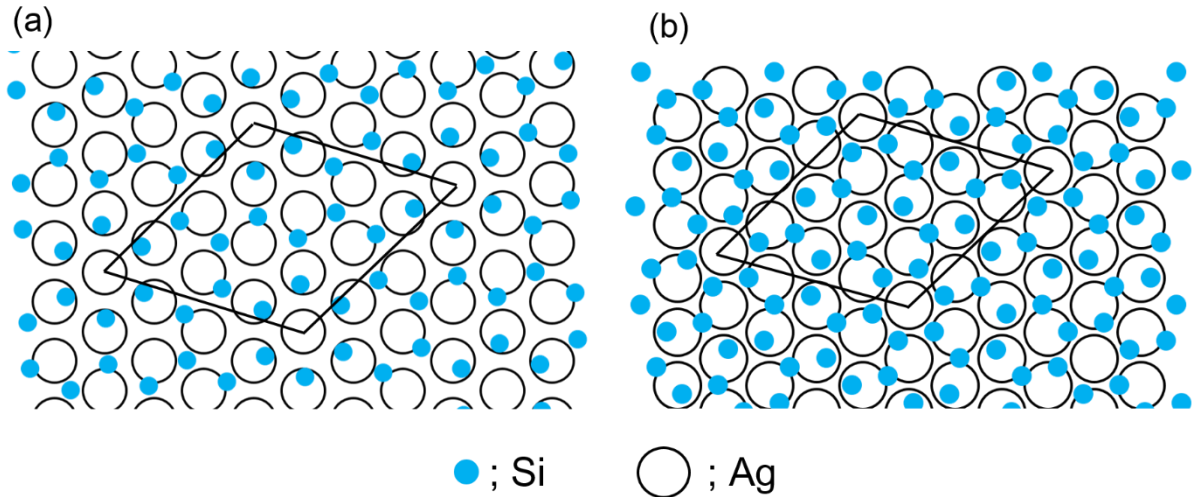


図 1.12 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の超構造を持つシリセンのモデル

(a) Jamgotchian らのモデル。単位胞内に 14 個の Si 原子を含む。(b) Lin らのモデル。単位胞内に 18 個の Si 原子を含む。

1.3 本論文の内容と構成

1.2 に示したシリセン研究の現状をふまえて、本研究では、成長条件に応じてあらわれる Ag(111)上のシリセンの構造を明らかにすることを目的として研究を行った。

以下本論文の構成を述べる。基板上に成長した 2 次元物質の構造解析において、2 つの 2 次元格子が整合するか否かという問題は重要な問題である。また、Ag(111)上のシリセンの場合、STM 像、AFM 像から周期性は確認できるが、個々の Si 原子は見え構造モデルを構築するのが難しい。LEED や STM 像から得られる周期性の情報のみから構造モデルをいかにして構築するかという問題がある。そこで次の第 2 章では構造解析に先駆けて、2 次元格子の整合を数学的に議論した結果を示す。実験的にある超構造が観測されたとき、その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 章では Ag(111)基板に Si を様々な条件で蒸着し、条件に応じて出現するシリセンの構造を調査した結果を示す。3.1 は緒言、3.2 に実験方法を記した。Ag 上のシリセンはどのような条件で、 4×4 や $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ といった超構造が出現するのかといった成長条件に不明な点がある。3.3 節には、Si 蒸着時の基板温度と Si の蒸着量を変数として、様々な条件でシリセンを作製し、LEED パターンを解析することで、Ag(111)上シリセンの長周期構造の相図を作成した結果を記す。また STM 観察により、蒸着量に応じて単層構造と多層構造が出現することを示す。得られた結果を基に第 2 章で導出したアルゴリズムを使って構造モデルを構築する。

1.2 で述べたようにシリセンの構造は論文間で意見は一致していない。そもそも、STM で原子分解能の画像が得られていない以上、Si 原子がハニカム構造をとっているかどうかさえ自明ではない。また Ag 上のシリセンがディラックコーンを持つかどうか論文間で矛盾が

生じている。この矛盾解消のためにもシリセンの構造決定が必要である。先にも述べたが、STM 像は構造と電子状態の両方の寄与があるため正確な構造決定はできない。回折法は理論が確立された強力な構造決定法である。LEED は表面の構造を決定するのに最も使われる手法である[32-35]。そこで本研究ではアルゴリズムを使って構築したモデルをベースに Ag(111) 上のシリセンの構造を LEED を用いて決定した。3.4 節には単層構造(4x4 超構造)、3.5 節には 3.3 節で発見した多層構造の構造解析の結果を示した。

第 4 章はまとめである。本研究のまとめと今後の展望を記した。

第 1 章参考文献

- [1] R. E. Prange and S. M. Girvin, *The Quantum Hall Effect* (Springer, 1987).
- [2] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Mater.* **6**, 183 (2007).
- [3] A. H. Castro Neto, F. Guinea, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [4] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [5] Y. Zhang, Y.-W. Tan, H. L. Stormer, and P. Kim, *Nature* **438**, 201 (2005).
- [6] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [7] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, J. Hone, H. L. Stormer, and P. Kim, *Phys. Rev. Lett.* **101**, 096802 (2008).
- [8] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 176804 (2009).
- [9] M. Barnardi, M. Palummo, and J. Grossman, *Nano Lett.* **13**, 3664 (2013).
- [10] F. Withers, O. Del Pozo-Zamudio, A. Mishchenko, A. P. Rooney, A. Gholinia, K. Watanabe, T. Taniguchi, S. J. Haigh, A. K. Geim, A. I. Tartakovskii, and S. K. Novoselov, *Nat. Mater.* **14**, 301 (2015).
- [11] 初貝安弘, 青木秀夫, *固体物理* **45**, 457 (2010).
- [12] S. M. Sze, and K. K. Ng, *Physics of Semiconductor Devices* (Wiley, 2006).
- [13] K. I. Bolotin, K. J. Sikes, Z. Jiang, M. Klima, G. Fudenberg, J. Hone, P. Kim, H. L. Stormer, *Solid State Commun.* **146**, 351 (2008).
- [14] K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B.* **50**, 14916 (1994).
- [15] G. G. Guzmán-Verri, and L. C. Lew Yan Voon, *Phys. Rev. B.* **76**, 075131 (2007).
- [16] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [17] C. L. Kane and E. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [18] H. Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, L. Kleinman, and A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **74**, 165310 (2006).
- [19] M. Ezawa, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 055502 (2012).
- [20] M. Ezawa, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 026603 (2012).

- [21] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, Appl. Phys. Lett. **97** 223109 (2010).
- [22] 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).
- [23] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, Phys. Rev. Lett. **108**, 245501 (2012).
- [24] R. Arafune, C. L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Surf. Sci. **608**, 297 (2013).
- [25] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Appl. Phys. Exp. **5**, 045802 (2012).
- [26] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J. Y. Hoarau, B. Aufray, and J. P. Bib rian, J. Phys. Condens. Matter, **24**, 172001 (2012).
- [27] P. Vogt, P. D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, Phys. Rev. Lett. **108**, 155501 (2012).
- [28] 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).
- [29] A. Resta, T. Leoni, C. Barth, A. Ranguis, C. Becker, T. Bruhn, P. Vogt, and G. Le Lay, Sci. Rep. **3**, 2399 (2013).
- [30] Z. Majzik, M. R. Tchalala, M. Švec, P. Hapala, H. Enriquez, A. Kara, A. J. Mayne, G. Dujardin, P. Jelinek, and H. Oughaddou, J. Phys. Condens. Matter, **25**, 225301 (2013).
- [31] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, Nano Lett. **12**, 3507 (2012).
- [32] M. A. Van Hove and S. Y. Tong, *Surface Crystallography by LEED* (Springer, Berlin, 1979).
- [33] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C.-M. Chen, *Low-Energy Electron Diffraction* (Springer, Berlin, 1986).
- [34] G. Attard and C. Barnes, *Surfaces* (OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS, 1998).
- [35] M. A. Van Hove, Surf. Sci. **603**, 1301 (2009).

第 2 章 代数的整数論を応用した 2 次元格子整合理論

2.1 緒言

近年、グラフェンやシリセン、金属カルコゲナイドなどの 2 次元系がその特異な物性から注目されている[1-6]。多くの研究者が、様々な基板上にこれらの 2 次元物質を合成しその構造、電子状態を調査している[7-13]。構造が分からなければ電子状態に関する議論はできないので、固体の物性を調査するうえで構造決定は非常に重要である。2 次元系の構造解析において、格子整合条件は重要である。たとえば、金属基板上に形成したグラフェンが $\sqrt{n} \times \sqrt{n} R\phi_S$ の超構造を形成しているといった 2 次元格子の整合がしばしば議論される。また、2 次元人工格子の設計の上でも格子整合は重要である。人工格子設計では基板と被覆膜の格子定数からある超構造を仮定し、その電子物性を第一原理計算で評価する。そのときに、2 次元格子 **A** は他の 2 次元格子 **B** とコメンシュレートになるかという問題や、もしコメンシュレートになるならば、どのような周期構造ができるのか、超格子の対称性はどうなのかという問題も考察しなければならない。一般に、格子整合を議論するときは 2 次元ベクトルが用いられる[14,15]。次式のように超格子の単位ベクトルが被覆膜の単位ベクトルの線形結合で表されるというものである。 \vec{e}_1, \vec{e}_2 が超格子の単位ベクトル、 \vec{a}, \vec{b} が被覆膜の単位ベクトルである。

$$\begin{aligned}\vec{e}_1 &= m_1 \vec{a} + n_1 \vec{b} \\ \vec{e}_2 &= m_2 \vec{a} + n_2 \vec{b}\end{aligned}$$

2 次元ベクトルの全体集合はアーベル群ではあるが、環や体ではない[16]。ゆえに、ベクトル同士の掛け算や割り算はできない。この代数構造ゆえに議論が複雑なものになる場合が多々ある。たとえば、正方格子の上にハニカム格子をコメンシュレートに乗せることはできないという命題を、ベクトルを使って証明することは難しい。ベクトルを使った証明では、ベクトルのノルムと 2 つのベクトルのなす角を別個に考えなければならず、さらに分母が 0 になる場合がいくつかあり、その都度場合分けが必要になり証明が煩雑になる。このベクトルを使った証明は補遺 C に記した。2 次元系の構造解析においてもベクトルを使うことの問題点がいくつかある。実験的にある超構造が観測されたとき、一般的な構造モデルを構築する方法は以下である。

1. 基板格子と被覆膜の模型を用意する。
2. 被覆膜の模型を基板格子の模型の上で回転させたり、格子定数を物理的に妥当な範囲で変化させたりすることで、実験で得た周期に合うところを探す。

しかしこの方法はいくつかの問題点がある。第一に上記の方法は逆問題を解くような方法であり、可能性のある全モデルをカバーできているかどうかという問題がある。たとえば、第 1 章に示したように、Ag(111) 上のシリセンの $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ 超構造において、Jamgotchian らは単位胞内に 14 個の Si 原子を含むモデルを提案しているが[17]、単位胞内に 18 個の Si 原子を含むモデルも $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ 超構造のモデルとして可能性がある[18]。第二に、どのようにして不適当なモデルを排除するかという問題もある。不適当なモデルを排

除するための定理を後述するがこの条件は乗法が定義されていなければ導出できないものであり、乗法が定義されていないベクトル空間では導出できない。以上の問題はベクトル空間に代数構造に由来している。そこで本研究では、2次元ベクトルの全体集合は次の写像により、複素数の全体に1対1で写像できることに注目した。

$$(s, t) \in \mathbb{R}^2 \mapsto s + t\sqrt{-1} \in \mathbb{C},$$

\mathbb{R} は実数の全体集合、 \mathbb{C} は複素数の全体集合である。 \mathbb{C} は体の構造を持っており、加法だけでなく乗法、除法が定義されている。本研究では、この同型写像を用いて、格子整合の理論を構築した。以下で、複素数体上で格子整合を議論することで、格子整合条件を系統的に考えることができることを示す。以下の議論では次の記号を断りなく使う： \mathbb{Z} , 整数の全体集合、 \mathbb{Q} , 有理数の全体集合、 $\mathbb{Q}(\sqrt{-m}) \equiv \{p + q\sqrt{-m} | p, q \in \mathbb{Q}\}$, 虚二次体、 \mathbb{H} , 上半平面(虚部が正の複素数の全体)

2.2 格子整合の理論

まず、複素平面上の2次元格子を定義する。

定義 1. 複素数体 \mathbb{C} の部分群である格子群を次で定義する。

$$\{\gamma(a + b\tau) | a, b \in \mathbb{Z}\} \equiv \gamma\Gamma_\tau$$

γ は単位格子の大きさをあらわす複素数である。 $\gamma, \gamma\tau$ が2つの単位ベクトルに相当し、 $\tau \in \mathbb{H}$ は格子の対称性をあらわす複素数であり格子の不変量になる。 \mathbb{H} は上半平面(虚部が正の複素数の全体)である。図 2.1 に τ と 2次元ブラベー格子[19]の関係を示した。正方格子の場合 $\tau = \sqrt{-1}$ 、六方格子の場合は $\tau = \omega = (1 + \sqrt{-3})/2$ である。また、長方格子の場合はノルムが1でない純虚数になる。ひし形格子の場合は、ノルムが1で $\arg(\tau)$ が $\pi/2, \pi/3$ ではないものである。それ以外が斜交格子である。

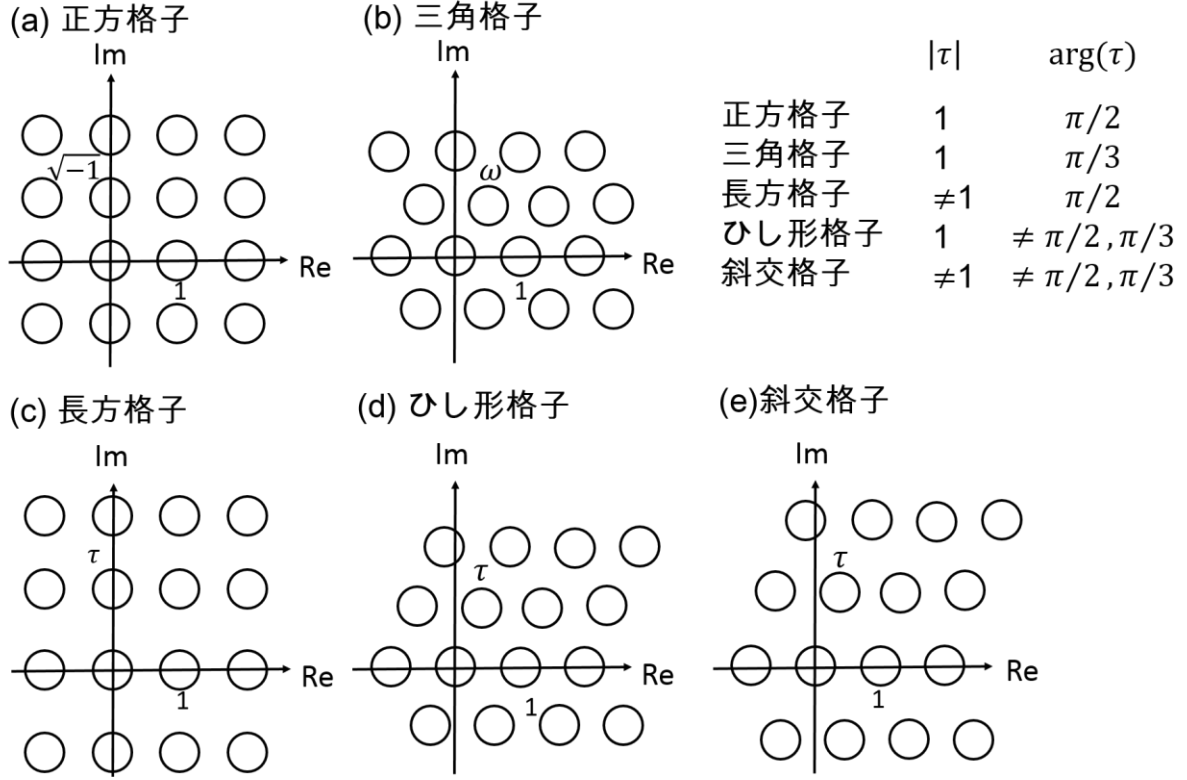


図 2.1 τ とブラベー格子の関係

次に、基板格子($\lambda\Gamma_{\nu}^{\text{Sub}}$)の上に被覆膜($\rho\Gamma_{\sigma}^0$)が形成し、超構造($\gamma\Gamma_{\tau}^S$)ができた状況を考える。このときコメンシュレートを以下で定義する。

定義 2. 基板と被覆膜がコメンシュレートとは格子群 $\gamma\Gamma_{\tau}^S$ が存在して $\gamma\Gamma_{\tau}^S = \lambda\Gamma_{\nu}^{\text{Sub}} \cap \rho\Gamma_{\sigma}^0$ を満たす時をいう。

これは、基板格子と被覆膜の共通の格子点が超格子の格子点になるという意味であり、従来のベクトルを用いたコメンシュレートの定義を格子群で書き換えたものである。包含関係でかくと図 2.2 のようになる。一般には基板とコメンシュレートとは限らないが、基板を考えないことにすれば、被覆膜と超格子の間には次の式が常に成り立つ。

$$\Gamma_{\tau}^S \cap k^{-1}\Gamma_{\sigma}^0 = \Gamma_{\tau}^S \dots (1)$$

ここで後の便利のため複素数 k を、 $k \equiv \gamma/\rho$ で定義した。この式(1)を構造方程式と呼ぶことにする。構造方程式を使うと 2 つの 2 次元格子がコメンシュレートになるか否かを簡単に判定できるようになる。また、実験的にある超構造が観測されたとき、その構造モデルを系統的に構築できるようになる。

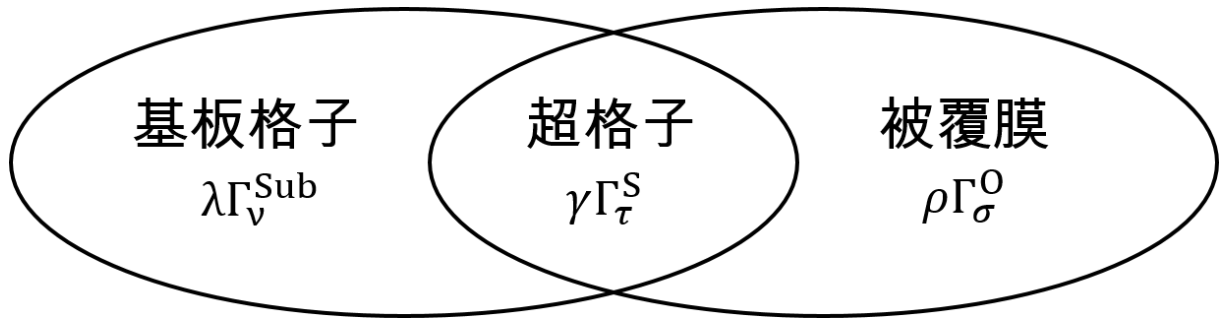


図 2.2 基板格子と被覆膜格子の包含関係

まず、構造方程式(1)の解の存在条件を議論する。この解の存在条件を使うと、2つの2次元格子がコメンシュレートになるか否かを簡単に判定できる。

定理 3. 構造方程式 $\Gamma_\tau^S \cap k^{-1}\Gamma_\sigma^O = \Gamma_\tau^S$ の解 k が存在することと $\tau = (a\sigma + b)/(c\sigma + d)$ ($ad - bc \neq 0$) なる整数 a, b, c, d が存在することは同値である。

証明) 構造方程式 $\Gamma_\tau^S \cap k^{-1}\Gamma_\sigma^O = \Gamma_\tau^S$ の解 k が存在するとき、 Γ_τ^S の元である $1, \tau$ は $k^{-1}\Gamma_\sigma^O$ の元でなければならない。このとき $\tau = k^{-1}(a\sigma + b)$ 、 $1 = k^{-1}(c\sigma + d)$ ($a, b, c, d \in \mathbb{Z}$) とかける。 τ は実数ではないから、 $ad - bc \neq 0$ である。 k を消去すれば、

$$\tau = \frac{a\sigma + b}{c\sigma + d}$$

を得る。逆に、 $\tau = (a\sigma + b)/(c\sigma + d)$ ($ad - bc \neq 0$) なる整数 a, b, c, d が存在するならば、 $k = c\sigma + d$ とおけばよい。Q.E.D.

解の存在条件の応用例として以下の命題が簡単に証明できる。

命題 4. 正方格子上にハニカム格子をコメンシュレートに乗せることはできない。

証明) 主張を否定すると、 $\gamma\Gamma_\tau^S$ が存在して $\gamma\Gamma_\tau^S = \lambda\Gamma_{\sqrt{-1}} \cap \rho\Gamma_\omega$ を満たす。 $\omega = (1 + \sqrt{-3})/2$ である。2つの構造方程式にわけると $\Gamma_\tau^S \cap k^{-1}\Gamma_{\sqrt{-1}} = \Gamma_\tau^S$ 、 $\Gamma_\tau^S \cap j^{-1}\Gamma_\omega = \Gamma_\tau^S$ を得る。 $k = \gamma/\rho, j = \gamma/\lambda$ である。これらの解 j, k が存在するならば、 $\tau \in H$ と 8つの整数 (a, b, c, d, e, f, g, h) が存在して、

$$\tau = \frac{a\sqrt{-1}+b}{c\sqrt{-1}+d} \in \mathbb{Q}(\sqrt{-1}) \quad \text{と} \quad \tau = \frac{e\omega+f}{g\omega+h} \in \mathbb{Q}(\sqrt{-3}),$$

をみたす。これは $\tau \in \mathbb{Q}$ を導く。これは $\tau \in H$ に反する。Q.E.D

さらに、定理 3 の証明から以下の系が得られる。

系 5. 構造方程式 $\Gamma_\tau^S \cap k^{-1}\Gamma_\sigma^O = \Gamma_\tau^S$ の解 k は $k = a\sigma + b$ の形にかける。ただし、 a, b は整数。

構造方程式の解の形が求まったので、これを用いて、2つの2次元格子を重ねた時にできる超格子の対称性について議論する。はじめに、格子群の代数構造について述べる。一般に格子群はアーベル群であるが、次の条件を満たすときは加法だけでなく乗法にも閉じた集合となり、環の構造が入る。なお環論については補遺 C に記した。

補題 6. $\sigma^2 + s\sigma + t = 0$ なる整数 s, t が存在することと、 Γ_σ が環であることは同値である。

証明は補遺 D に記した。ここで、表面科学において頻出の正方格子 $\Gamma_{\sqrt{-1}}$ (fcc(100)面)、三角格子 Γ_ω (fcc(111)面)、辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子 $\Gamma_{\sqrt{2}}$ (fcc(110)面) にはすべて環の構造が入る。たとえば、 $\Gamma_{\sqrt{-1}}$ の2つの元 $a + b\sqrt{-1}$ と $c + d\sqrt{-1}$ の積は、 $ac - bd + (ad + bc)\sqrt{-1}$ であり、 $\Gamma_{\sqrt{-1}}$ の元になる。よって、 $\Gamma_{\sqrt{-1}}$ は加法だけでなく乗法についても閉じており、環になる。とくに、 $\Gamma_{\sqrt{-1}}$ はガウス整数環、 Γ_ω はアイゼンシュタイン整数環と呼ばれる[20]。格子群に環の構造が入るとき、構造方程式を用いて、2つの2次元格子を重ねた時にできる超構造の対称性について以下の定理を得る。

定理 7. Γ_σ はイデアル類群が自明な虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-m})$ の整数環とする。被覆膜 ($\rho\Gamma_\sigma^0$) が基板 ($\lambda\Gamma_\sigma^{\text{Sub}}$) とコメンシュレートなとき、つまり、 $\chi (\in \mathbb{C} \setminus \{0\})$ と $\xi (\in H)$ が存在して、 $\rho\Gamma_\sigma^0 \cap \lambda\Gamma_\sigma^{\text{Sub}} = \chi\Gamma_\xi^S$ をみたすとき、 $\xi = \sigma$ である。

証明) $\rho\Gamma_\sigma^0 \cap \lambda\Gamma_\sigma^{\text{Sub}} = \chi\Gamma_\xi^S$ は次の2つの構造方程式に分けることができる。

$$\lambda\Gamma_\sigma^{\text{Sub}} \cap \chi\Gamma_\xi^S = \chi\Gamma_\xi^S$$

$$\rho\Gamma_\sigma^0 \cap \chi\Gamma_\xi^S = \chi\Gamma_\xi^S$$

コメンシュレートな状況を考えているので $k_0\lambda = k\rho = \chi$ をみたす複素数 k_0 と k が存在する。ここで、系 5 より、 k_0 と k は環 Γ_σ の元である。ゆえに、

$$\lambda\Gamma_\sigma^{\text{Sub}} \cap \rho\Gamma_\sigma^0 = \lambda\Gamma_\sigma^{\text{Sub}} \cap \frac{k_0}{k}\lambda\Gamma_\sigma^0 = k_0\lambda\Gamma_\xi$$

を得る。 $k, \lambda \neq 0$ だから、 k/λ を乗じて

$$k\Gamma_\tau^{\text{Sub}} \cap k_0\Gamma_\tau^0 = kk_0\Gamma_\xi^S$$

を得る。 Γ_σ は環だから、 $k\Gamma_\sigma^{\text{Sub}}$ と $k_0\Gamma_\sigma^0$ は Γ_σ の単項イデアルである。イデアルを (k) 、 (k_0) と書くことにする。 Γ_σ はイデアル類群が自明な虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-m})$ の整数環であるから、 $kk_0\Gamma_\xi^S$ も単項イデアルでなければならない。つまり $kk_0\Gamma_\xi^S = kk_0\Gamma_\sigma^S = (k_0)(k)$ と書けなければならない。つまり、イデアルの方程式、

$$(k_0) \cap (k) = (k_0)(k)$$

が成立する。ゆえに $\xi = \sigma$ である。Q.E.D

この定理は代数的整数論の基本的な定理である、ある代数体 K のイデアル類群が自明な時その整数環のイデアルはすべて単項イデアルであるという定理[20]に基づいている。ここで、表

面科学において頻出の正方格子 $\Gamma_{\sqrt{-1}}$ (fcc(100)面)、辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子 $\Gamma_{\sqrt{-2}}$ (fcc(110)面)、三角格子 Γ_{ω} (fcc(111)面)はイデアル類群が自明な虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-1}), \mathbb{Q}(\sqrt{-2}), \mathbb{Q}(\sqrt{-3})$ の整数環である。この定理 7 は、2 つの 2 次元格子を重ねた時にできる超格子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示している。

直感的に同じ対称性を持つ 2 つの 2 次元格子をコメンシュレートに重ねた時、超格子も 2 次元格子と同じ対称性を持つと考えられる。しかし、定理 7 はこの直感は一般には正しくないことを意味する。この直感が正しいのは、2 次元格子が、イデアル類群が自明な虚二次体の整数環の時に限る。図 2.3 に例を示す。図 2.3(a)は辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子 $\frac{-2}{1+\sqrt{-2}}\Gamma_{\sqrt{-2}}$ を辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子 $\Gamma_{\sqrt{-2}}$ に重ねたものである。このときコメンシュレートであり、超格子は $2\Gamma_{\sqrt{-2}}$ であり、辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子である。辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子同士であれば、格子定数や回転角に関わらず、超格子は必ず辺の比が $1:\sqrt{2}$ の長方格子になる。一方で、図 2.3(b)に示すように辺の比が $1:\sqrt{5}$ の長方格子 $\frac{-2}{1+\sqrt{-5}}\Gamma_{\sqrt{-5}}$ をと場合は辺の比が $1:\sqrt{5}$ の長方格子 $\Gamma_{\sqrt{-5}}$ に重ねたものである。このときもコメンシュレートであるが、超格子は $2\Gamma_{(1+\sqrt{-5})/2}$ であり、長方格子ではない。これは、虚二次体のイデアル類群の構造の違いである。 $\Gamma_{\sqrt{-2}}$ はイデアル類群が自明な虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-2})$ の整数環である。一方で、 $\Gamma_{\sqrt{-5}}$ は虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-5})$ の整数環であるが、そのイデアル類群は位数 2 の巡回群に同型である。

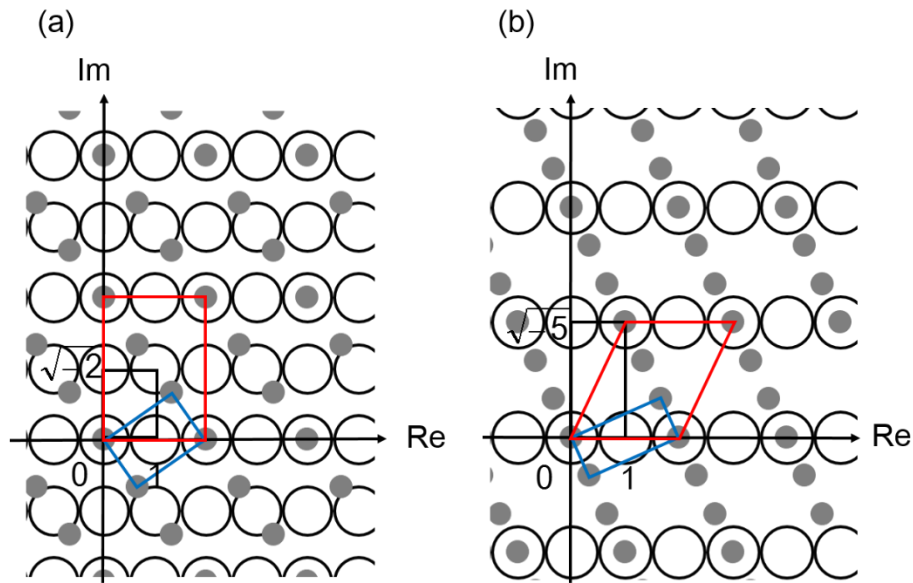


図 2.3 (a) 長方格子 $\frac{-2}{1+\sqrt{-2}}\Gamma_{\sqrt{-2}}$ を長方格子 $\Gamma_{\sqrt{-2}}$ に重ねたもの。(b) 長方格子 $\frac{-2}{1+\sqrt{-5}}\Gamma_{\sqrt{-5}}$ を長方格子 $\Gamma_{\sqrt{-5}}$ にかさねたもの。灰色、白色の丸はそれぞれ $\frac{-2}{1+\sqrt{-2}}\Gamma_{\sqrt{-2}}$ と $\Gamma_{\sqrt{-2}}$ ($\frac{-2}{1+\sqrt{-5}}\Gamma_{\sqrt{-5}}$ と $\Gamma_{\sqrt{-5}}$)の格子点に対応する。青と黒の長方形は $\frac{-2}{1+\sqrt{-2}}\Gamma_{\sqrt{-2}}$ と $\Gamma_{\sqrt{-2}}$, ($\frac{-2}{1+\sqrt{-5}}\Gamma_{\sqrt{-5}}$ と $\Gamma_{\sqrt{-5}}$)の単位胞をあらわす。赤は超格子 $2\Gamma_{\sqrt{-2}}$ ($2\Gamma_{(1+\sqrt{-5})/2}$)をあらわす。

2.3 格子整合理論の2次元系の構造モデル構築への応用

本節では、格子整合理論を応用して、LEEDやSTMなどによって、実験的にある超構造が観測されたとき、その構造モデルを系統的に構築するアルゴリズムを導出する。ここで、一般にLEEDなどの回折パターンからは周期性のみの情報が得られる。また、STM像は構造と電子状態の両方の寄与がある。このため、STM像でも原子1つ1つは見えず、周期性のみが確認できる場合が多くある。たとえば、第1章で述べたが、図2.4に示すようにAg(111)上のシリセンのSTM像ではSi原子1つ1つは見えず 4×4 や $\sqrt{13}\times\sqrt{13}$ などの周期性のみが確認できる[18]。また、Ir(111)上のシリセンは $\sqrt{7}\times\sqrt{7}R19.1^\circ$ の超構造をとり、単位胞内に6個のSi原子を含むモデルが提案されている[21]。STM像では単位胞内に1つの明るい点が見えるのみであり、STM像では個々のSi原子は見えない。これは、STM像から周期性($\sqrt{7}\times\sqrt{7}R19.1^\circ$)のみが確認できる例である。ほかにも Bi_2Se_3 上のSnの2次元シート[22]、Au(111)上のGeの2次元シート[23]なども最表面の個々の原子はSTMでは見えず、STM像から構造を決定するのは困難である。このようにSTMで個々の原子が見えない場合は多く、このような場合、周期性のみの情報から構造モデルを構築する必要がある。

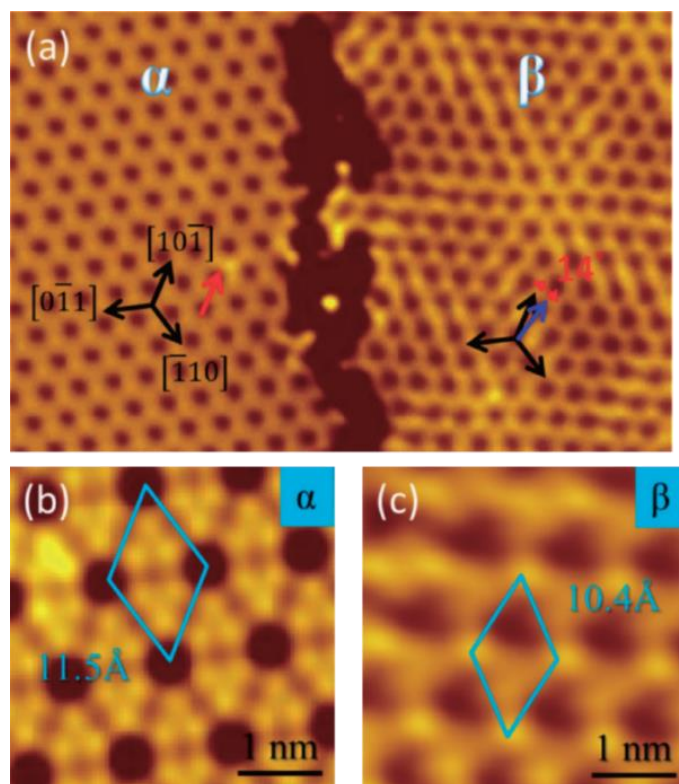


図 2.4 4×4 および $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をもつシリセンの STM 像[18]
相 α は 4×4 、相 β は $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をもつ。

(a) $I=0.2\text{ nA}$, $V=-0.7\text{ V}$, $15.5\text{ nm}\times 23\text{ nm}$ (b) $I=0.2\text{ nA}$, $V=0.5\text{ V}$, $3.8\text{ nm}\times 3.8\text{ nm}$

(c) $I=0.2\text{ nA}$, $V=-0.2\text{ V}$, $3.8\text{ nm}\times 3.8\text{ nm}$

※Copyright (2012) The Japan Society of Applied Physics

ここでは、実験的に得られた周期のみの情報から構造モデルを構築する方法を述べる。LEED や STM などによって、実験的にある超構造が観測されたとき、我々は以下の手順で構造モデルを構築する。

- (1) 基板と被覆膜の模型を用意し、被覆膜の格子定数や基板に対する角度を、実験で得た周期性を再現するように調整し、参照構造とする。
- (2) 参照構造を、LEED スポット強度の動力的回折理論を用いた解析や、第一原理計算などで最適化する。

構造解析において、実験データを良く再現するモデルが得られるまでこのプロセスを繰り返す。ここで、ステップ(2)は Barbieri Van Hove テンソル LEED パッケージ[24]や Vienna Ab initio Simulation Package (VASP)[25]といった計算パッケージが公表されており、構造最適化は自動化されている。ゆえにステップ(1)が構造解析の鍵である。通常、ステップ(1)の構造モデル構築は、ベクトル空間を使って行われる。しかし、全ての可能性を網羅できているか、不適切なモデルが含まれていないか、いるならばどのようにしてそれを排除するかという問題がある。構造方程式を使うことで、全ての可能性を網羅できる。また、不適なモデルを系統的に排除できる。以下、その方法を、例を挙げて述べる。

ここでは、三角格子上に形成したハニカム格子がつくる超構造を例として取り上げる。これは、fcc(111)面や hcp(0001)面上に成長した、グラフェンやシリセンの超構造に対応する。格子定数 1 の三角格子、ハニカム格子は格子群表記では、 Γ_ω とかける。 ω は $(1 + \sqrt{-3})/2$ である。 Γ_ω はイデアル類群が自明な虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-3})$ の整数環なので、定理 7 が利用できて以下の系を得る。

系 8. 三角格子上にハニカム格子をコメンシュレートに乗せた時にできる超構造は必ず、 $\sqrt{n} \times \sqrt{n} R\theta_S$ の形にかける。

つまり、 $\sqrt{m} \times \sqrt{n}$ のような超構造は考えなくてよい。 $\sqrt{n} \times \sqrt{n} R\theta_S$ 超格子は格子群では、 $\gamma \Gamma_\tau^S = \sqrt{n} a_{\text{sub}} \exp(\sqrt{-1}\theta_S) \Gamma_\omega^S$ とかける。 a_{sub} は三角格子の格子定数である。ハニカム格子の格子点は格子群表記では $\rho \Gamma_\sigma^0 = a_h \exp(\sqrt{-1}\delta) \Gamma_\omega^0$ である。 δ は図 2.5 に示したように、三角格子とハニカム格子のなす角である。これは、ハニカム格子と超格子のなす角である φ と θ_S をつかって、 $\delta = \theta_S - \varphi$ とかける。構造方程式は、

$$\Gamma_\omega^S = \Gamma_\omega^S \cap k_0^{-1} \Gamma_\omega^0 \dots (2)$$

となる。系 5 では、構造方程式の解 k の形を述べたが、格子群が環のときは、以下の定理が成り立つ。

定理 9. Γ_τ は環とする。構造方程式 $\Gamma_\tau^S = \Gamma_\tau^S \cap k_0^{-1} \Gamma_\tau^0$ の解 k の全体集合を A とすると、 $A = \Gamma_\tau \setminus \{0\}$ である。

定理 9 の証明は補遺 D に記した。定理 9 から、 k は環 Γ_ω の 0 以外の元であるから、 $k = \sqrt{K_{xy}} \exp(\sqrt{-1}\theta_{xy})$ とかくと、

$$K_{xy} = x^2 + xy + y^2 = 1, 3, 4, 7, 9, 12, 13, 16, \dots (3)$$

$$\vartheta_{xy} = \tan^{-1} \frac{\sqrt{3}y}{2x + y} \dots (4)$$

である。ただし、 $(x, y) \in \mathbb{Z}^2 \setminus \{0, 0\}$ である。構造方程式(2)の解 k の定義より、 k は超格子の格子定数に対応する複素数 $\sqrt{n}a_{\text{sub}} \exp(\sqrt{-1}\theta_s)$ とハニカム格子の格子定数に対応する複素数 $a_h \exp(i\delta)$ の比($k = \gamma/\rho$)であるので、

$$k = \sqrt{n}a_{\text{sub}} \exp(\sqrt{-1}\theta_s) / a_h \exp(\sqrt{-1}\delta)$$

である。 a_h は実数でなければならないので、

$$a_h = \frac{\sqrt{n}a_{\text{sub}}}{\sqrt{K_{xy}}}, \quad \varphi = \vartheta_{xy} \dots (5)$$

を得る。

さらに、基板も考慮に入れる。基板三角格子は格子群表記で、 $a_{\text{sub}} \Gamma_{\omega}^{\text{Sub}}$ だから、基板格子と超格子の関係は、 $\Gamma_{\omega}^S = \Gamma_{\omega}^S \cap k_0^{-1} \Gamma_{\omega}^{\text{Sub}}$ であり、 $k_0 = \sqrt{n} \exp(\sqrt{-1}\theta_s)$ である。ここで、定理 7 の証明中に出てくるイデアルの式、

$$(k_0) \cap (k) = (k_0)(k)$$

を使うと以下の定理を得る。この定理は、数学的に不適切なモデルを排除するための鍵となる。また、この定理は、乗法が定義されていることが前提にあり、乗法が定義されていないベクトル解析では導出できない。

定理 10. $k_0 = \sqrt{n} \exp(\sqrt{-1}\theta_s)$ と $k = \sqrt{K_{xy}} \exp(\sqrt{-1}\vartheta_{xy})$ は互いに素でなければならない。

証明) k_0 と k の最大公約数を $a \in \Gamma_{\omega} \setminus \{0\}$ とおく。このとき $p, q \in \Gamma_{\omega} \setminus \{0\}$ が存在して、 $k_0 = ap$ 、 $k = aq$ をみたく。ゆえに $(k_0) = (a)(p)$ 、 $(k) = (a)(q)$ とかける。すると、

$$(a)(p) \cap (a)(q) = (a)^2(p)(q)$$

をえる。イデアルの包含関係から $(a)(p)(q) \subset (a)(p)$ 、 $(a)(p)(q) \subset (a)(q)$ は自明である。ゆえに、

$$(a)(p)(q) \subset (a)(p) \cap (a)(q) = (a)^2(p)(q)$$

が成立する。 $(a)^2(p)(q) \subset (a)(p)(q)$ は明らかだから、

$$(a)^2(p)(q) = (a)(p)(q)$$

である。ゆえに a は、環 Γ_{ω} の単元であり、主張を得る。Q.E.D.

構造方程式の解 k は一般に無限に存在するが、ハニカム格子の格子定数 a_h は物理的に妥当な値の範囲内でなければならない。 K_{xy} は(3)式よりとびとびの自然数値をとるので、 a_h の物理的に妥当な値の範囲をつかえば、可能性のある構造モデルを高々数個に絞り込むことができる。図 2.6 に構造モデルを構築するアルゴリズムを示す。実験的にある超構造が観測されたとき、ハニカム格子の格子定数 a_h が物理的に妥当な値となり、かつ定理 10 の互いに素の条件をみたすような K_{xy} をすべてピックアップすればよい。これで、三角格子上にハニカム格子として可能性のあるモデルをすべて網羅でき、しかも数学的に不適なモデルは互いに素の条

件によって排除されている。

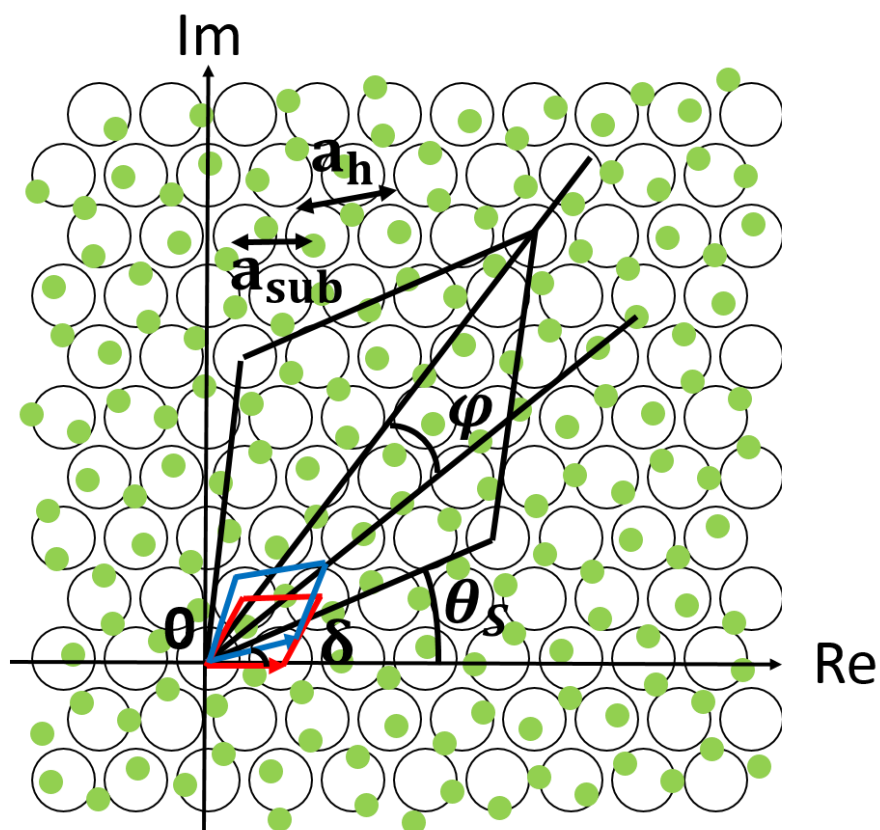


図 2.5 複素平面上における、三角格子上ハニカム格子
白丸が三角格子、緑丸がハニカム格子をあらわす。また、黒が超格子、青がハニカム格子、赤が三角格子の単位胞をあらわす。

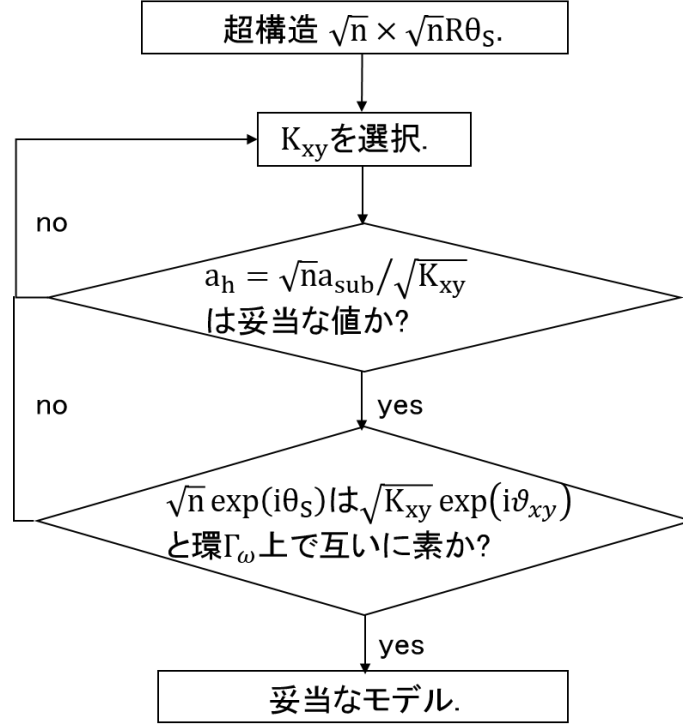


図 2.6 構造モデルを構築するためのアルゴリズム

例として、Pt(111)上のグラフェン- $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R 13.9^\circ$ 超構造を取り上げる。この系では図 2.7 に示すように原子分解能の STM 像が得られている[8]。かつ、モアレが観測されており、アルゴリズムで構築したモデルと実験の比較が容易である。このため、アルゴリズムのデモンストレーションとしては良い系である。この例では、 $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R 13.9^\circ$ の周期性のみの情報からアルゴリズムを使って、グラフェンのモデルを構築し、実験の STM 像と一致することをデモンストレーションする。一般に $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R 13.9^\circ$ のような大きな周期をもつ系では、周期性のみの情報から従来の方法で構造モデルを構築するのは容易ではない。しかし、上記のアルゴリズムを使えば、構造モデルは簡単に構築できる。 $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R 13.9^\circ$ の周期だから、 $k_0 = \sqrt{52} \exp(\sqrt{-1} \tan^{-1} \sqrt{3}/7)$ である。グラファイトにおけるハニカム格子の格子定数 2.46 \AA と Pt(111)面の格子定数 2.77 \AA を参照すると、 K_{xy} の候補として、64、67、73 が得られる。各 K_{xy} における a_h の大きさはそれぞれ、 2.50 \AA 、 2.44 \AA 、 2.34 \AA である。 $K_{xy}=64$ では、グラフェンの格子定数としては大きい。さらに、このとき $\vartheta_{xy} = 0$ であり、 $\sqrt{64} \exp(0 \times \sqrt{-1})$ と $\sqrt{52} \exp(\sqrt{-1} \tan^{-1} \sqrt{3}/7)$ は最大公約数 2 をもち、互いに素ではない。よって $K_{xy}=64$ の場合は数学的に不適なモデルである。このモデルを図 2.8(a)に示した。このモデルでは、超格子の単位胞は、 $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R 13.9^\circ$ ではなく、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R 13.9^\circ$ となっている。このように互いに素の条件を満たさないモデルの超格子の単位胞は実験で観測された超格子に一致しない。 $K_{xy}=73$ では、互いに素の条件は満たすがグラフェンの格子定数としては小さい。結局、グラフェンの格子定数として妥当かつ互いに素の条件をみたすものは $K_{xy}=67$ の時に限る。その構造モデルを図 2.8(b)に示した。これは単位胞内に 134 個の炭素を含み、ハニカム格子と超格子のなす角 φ は 12.2° である。図 2.8(b)のモデルは STM 像で観測されたモアレを再現している。ま

た、ハニカム格子と超格子のなす角 φ の実験値は 12° であり[8]、モデルと一致している。ゆえに、このモデルが Pt(111)上のグラフェン- $\sqrt{52} \times \sqrt{52}R13.9^\circ$ 超構造のモデルとして唯一妥当なものである。

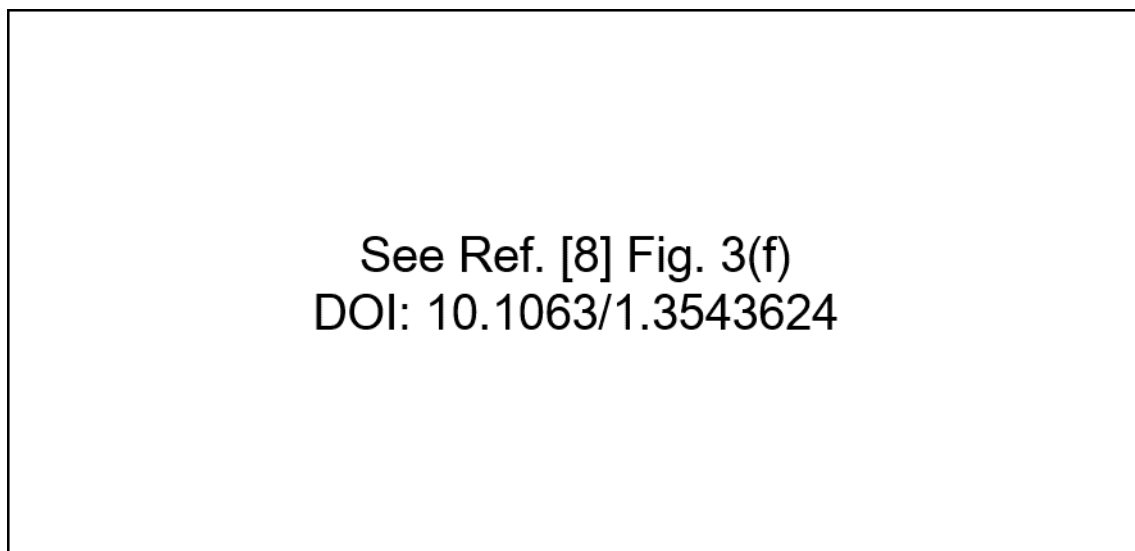


図 2.7 $\sqrt{52} \times \sqrt{52}R13.9^\circ$ の周期を持つ Pt(111)上のグラフェンの STM 像[8]
緑が $\sqrt{52} \times \sqrt{52}R13.9^\circ$ の単位胞をあらわす。黄色の矢印がグラフェンの単位ベクトルの方向をあらわす。

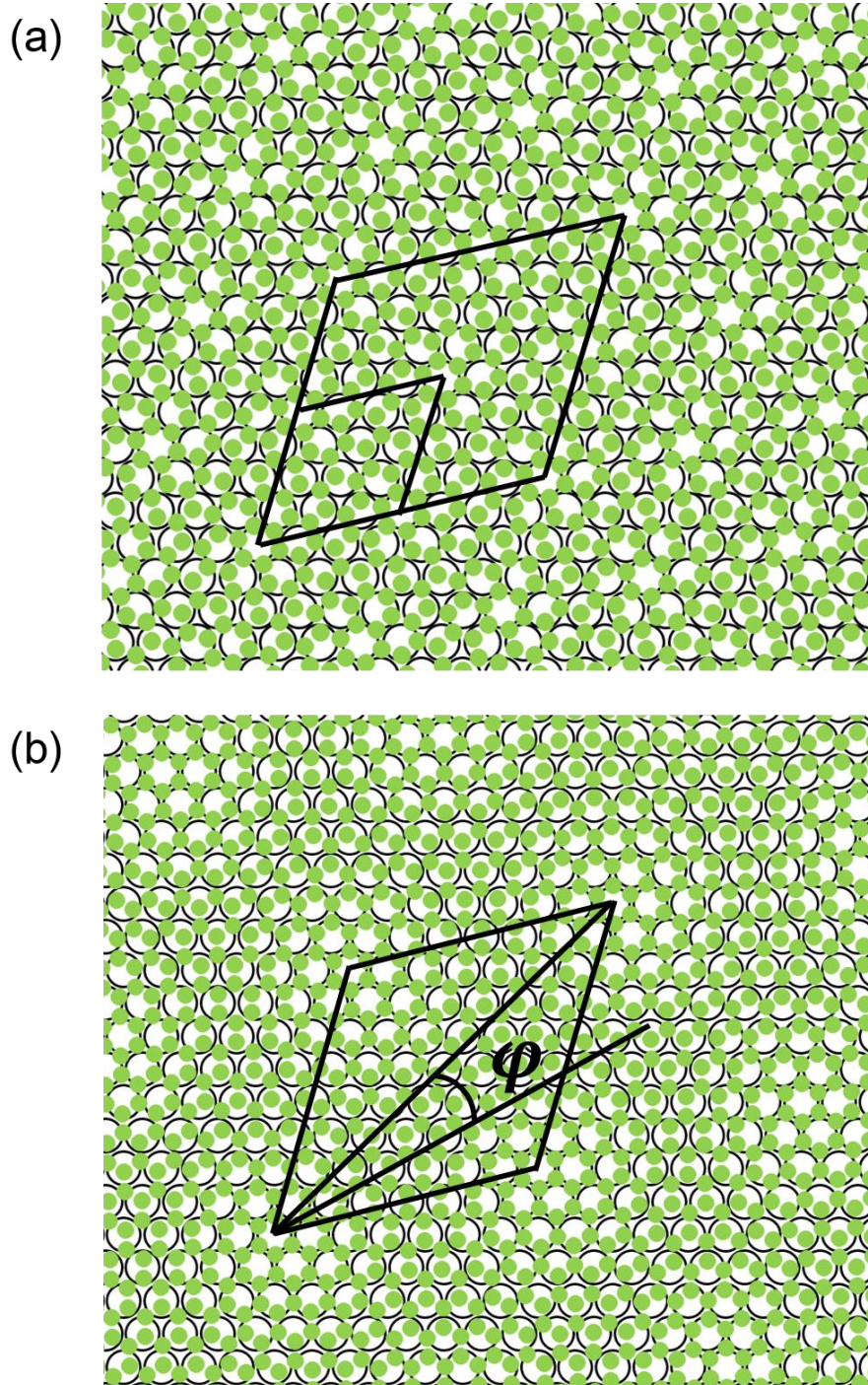


図 2.8 Pt(111)上のグラフェンのモデル

白丸が Pt 原子、緑色の丸が炭素原子をあらわす。(a) $K_{xy}=64$ の場合。小さい格子が単位胞である $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R 13.9^\circ$ であり、実験データを再現しない。(b) $K_{xy}=67$ の場合。黒の格子が $\sqrt{52} \times \sqrt{52} R 13.9^\circ$ の単位胞をあらわす。

2.4 第 2 章のまとめ

2 次元ベクトルの全体集合は複素数体と同一視できることに注目して、2 次元格子整合の理

論を、群論、環論、代数的整数論をつかって構築した。2つの2次元格子を重ねてできる超格子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。また、実験的にある超構造が観測されたとき、その構造モデルを系統的に構築するアルゴリズムを導出した。Pt(111)上のグラフェンを例に挙げて、アルゴリズムのデモンストレーションを行った。第3章では、このアルゴリズムを使ってAg(111)上のシリセンの構造モデルを構築する。

第2章参考文献

- [1] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, Y. Zhang, S. V. Dubonos, I. V. Grigorieva, and A. A. Firsov, *Science* **306**, 666 (2004).
- [2] K. S. Novoselov, A. K. Geim, S. V. Morozov, D. Jiang, M. I. Katsnelson, I. V. Grigorieva, S. V. Dubonos, and A. A. Firsov, *Nature* **438**, 197 (2005).
- [3] A. K. Geim and K. S. Novoselov, *Nat. Matter* **6**, 183 (2007).
- [4] K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994).
- [5] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Sahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [6] A. A. Soluyanov, D. Gresch, Z. Wang, Q. Wu, M. Troyer, X. Dai, and B. A. Bernevig, *Nature* **527**, 495 (2015)..
- [7] Y. Murata, E. Starodub, B. B. Kappes, C. V. Ciobanu, N. C. Bartelt, K. F. McCarty, and S. Kodambaka, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 143114 (2010).
- [8] M. Gao, Y. Pan, L. Huang, H. Hu, L. Z. Zhang, H. M. Guo, S. X. Du, and H.-J. Gao, *Appl. Phys. Lett.* **98**, 033101 (2011).
- [9] L. Meng, R. Wu, L. Zhang, L. Li, S. Du, Y. Wang, and H.-J. Gao, *J. Phys. Cond. Matt.* **24**, 314214 (2012).
- [10] W. Moritz, B. Wang, M.-L. Bocquet, T. Brugger, T. Greber, J. Wintterlin, and S. Günther, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 136102 (2010).
- [11] P. Vogt, P. D. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
- [12] A. Fleurence, R. Friedlein, T. Ozaki, H. Kawai, Y. Wang, and Y. Yamada-Takamura, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 245501 (2012).
- [13] M. Derivaz, D. Dentel, R. Stephan, M.-C. Hanf, A. Mehdaoui, P. Sonnet, and C. Pirri, *Nano Lett.* **15**, 2510 (2015).
- [14] G. Attard and C. Barnes, *Surfaces* (Oxford Science Publications 1998).
- [15] P. Zeller and S. Gunther, *New J. Phys.* **16**, 083028 (2014).
- [16] F. Q. Gourêa, *A GUIDE TO GROUPS, RINGS AND FIELDS* (The Mathematical Association of America 2012).
- [17] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J. Y. Hoarau, B. Aufray, and J. P. Bibérian, *J. Phys. Condens. Matter*, **24**, 172001 (2012).

- [18] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, *Appl. Phys. Exp.* **5**, 045802 (2012).
- [19] C. Kittel, キットテル固体物理学入門 (丸善出版 2005).
- [20] S. Lang, *Algebraic Number Theory* (Springer 2000).
- [21] 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).
- [22] F.-F. Zhu, W.-J. Chen, Y. Xu, C.-L. Gao, D.-D. Guan, C.-H. Liu, D. Qian, S.-C. Zhang, and J.-F. Jia, *Nat. Mater.* **14**, 1020 (2015).
- [23] M. E. Davila and G. Le Lay, *Sci Rep.* **6**, 20714 (2016).
- [24] M. A. Van Hove, W. Mortiz, H. Over, P. J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, and G. A. Somorjai, *Surf. Sci. Rep.* **19**, 191 (1993).
- [25] G. Kresse and J. Furthmuller, *Phys. Rev. B* **54**, 11169 (1996).

第3章 Ag(111)単結晶上のシリセンの構造

3.1 緒言

第1章で述べたように、Ag(111)上のシリセンは 4×4 、 $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ 、 $2\sqrt{3}\times 2\sqrt{3}R30^\circ$ といった複数の表面超構造ととることが知られている[1-6]。しかしどのような条件でこれらの超構造が出現するのかというシリセンの成長条件は明らかになっていない。また、各相の構造も本当にハニカム格子なのかという問題も含めて明らかになっていない。本章では、清浄化したAg(111)単結晶に様々な条件でシリセンを作製し、その構造を低速電子回折(LEED)、走査トンネル顕微鏡(STM)、全反射高速陽電子回折(TRHEPD)、電子エネルギー損失分光(EELS)を用いて明らかにした結果を示す。3.2には実験方法を記した。3.3では清浄化したAg(111)単結晶上に様々な条件でSiを蒸着し、シリセンの成長の様子をLEED, STM, TRHEPDを用いて観察した。3.3.1にはLEEDとSTMを用いてシリセンの成長条件を調査した結果を示す。また、蒸着量に応じて単層構造と多層構造が出現することを明らかにした。さらに、得られた実験結果を基に、第2章で導出したアルゴリズムを使って構造モデルを構築する。また、本研究ではAg(111)上のシリセンは特異な成長様式をとることもわかった。3.3.2にはSTMおよびTRHEPDを用いてAg上のシリセンの成長様式を調査した結果を記す。3.4、3.5では単層構造、多層構造の詳細な構造を決定した結果を記す。

3.2 実験方法

実験原理、装置概略は補遺Eに示し、ここでは実験方法について述べる。実験はすべて 4.0×10^{-8} Pa以下の超高真空中で行った。Ag(111)単結晶基板はアルゴンイオンスパッタと770 Kでのアニーリングを繰り返すことで清浄化した。イオンスパッタでは、入射粒子にアルゴンイオンを用いた。加速電圧1.0 keV、試料電流1.5 μ A程度に設定した。

Siの蒸着は3 mm x 15 mmの板状のSiウェハを1300 K程度に通電加熱することで行った。Si蒸着源の温度は放射温度計で測定した。また、蒸着源の温度が安定するまで1時間程度放置した。

作製した試料をLEED、STM、TRHEPDで観察した。LEED観察は室温で行った。STM観察は液体Heを用いて6 Kの極低温で行った。TRHEPD実験は高エネルギー加速器研究機構(KEK)、低速陽電子実験施設にて行った。TRHEPD実験は室温で行った。陽電子の発生方法については補遺Eに記した。

3.4, 3.5に記した、シリセンの詳細な構造解析では、LEEDパターンを入射電子エネルギー40 eVから290 eVまで1 eVきざみでCCD(charge coupled device)カメラを用いて撮影した。このとき電子ビームはサンプルに垂直に入射するようにした。測定時のサンプル温度は液体窒素により80 Kに冷却した。回折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I-V曲線を作製した。これを、多重散乱を考慮した動力的回折理論を用いて解析する

ことでシリセンの詳細な構造を決定した。動力学理論による計算はBarbieri-Van Hoveの計算パッケージ[7]を用いた。計算では13個の部分波を考慮した。実験と理論のI-V曲線の比較にはPendryのR因子を用いた[8]。PendryのR因子は次のように定義される。

$$R = \frac{\int (y_{exp} - y_{theo})^2 dV}{\int y_{exp}^2 + y_{theo}^2 dV}$$

$$y = \frac{L^{-1}}{L^{-2} + V_{oi}^2}$$

$$L = \frac{d}{dV} \log I(V)$$

ここで、 V_{oi} は内部ポテンシャルの虚部で-5.0 eVである。LEEDの解析では運動力学的に解析できるX線回折とは異なり回折強度を正確に求めることは難しい。そこでPendryのR因子は、I-V曲線の対数微分をとることで、極大と極小の位置に敏感な信頼因子になっている。R因子は非負実数であり、小さいR因子ほど実験との一致が良いことをあらわす。一般に、ある構造モデルのR因子が0.2以下ならばそのモデルは実験データをよく再現すると考えてよい[8]。逆にR因子が0.5以上ならばそのモデルは実験データを全く再現しないと考える。構造パラメータのエラーバーはPendryの方法を使って求めた[8]。R因子の最小値を R_{min} とおく。ある構造パラメータ x の最適値を x_0 とする。ここで x 以外の構造パラメータを最適値に固定する。するとR因子は x の関数である。当然、

$$\frac{\partial R}{\partial x} \Big|_{x=x_0} = 0$$

である。R因子は $x=x_0$ 近傍で $x=x_0$ を軸に持つ二次関数で近似できるとする。また、 R^+ を非負実数の全体集合とする。そうすれば、

$$\exists \Delta x \in R^+ \text{ s.t. } R(x_0 \pm \Delta x) = R_{min} + \Delta R$$

であり、 Δx がパラメータ x の不確かさである(図3.1)。ここで ΔR は”R因子のR因子”と呼ばれる値でR因子の不確かさをあらわす。 ΔR は以下で定義される。

$$\Delta R = R_{min} \sqrt{-8V_{oi}/E_{tot}}$$

E_{tot} は解析に用いたI-V曲線のトータルのエネルギーレンジである。

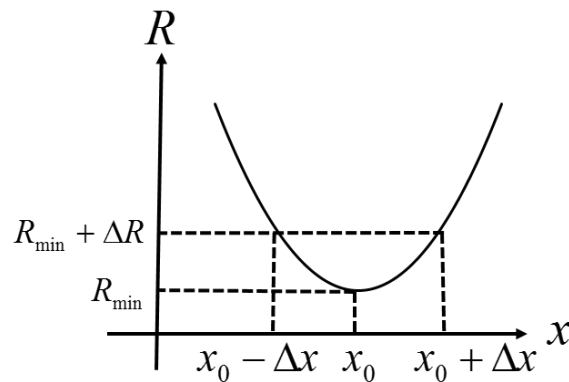


図3.1 構造パラメータの不確かさを求める方法

3.3 Ag(111)上シリセンの成長

3.3.1 Ag(111)上シリセンの成長条件

LEED観察結果

Si蒸着時の基板温度と蒸着量を変化させて、成長条件に応じて出現するシリセンの構造を、LEEDを用いて観察した。なお、Si蒸着時のSi蒸着源の温度は一定としており、蒸着量は蒸着時間に比例する。

蒸着時基板温度520~540 Kの場合

Si蒸着時の銀基板の温度を520~540 Kとしたときの結果を示す。図3.2(a)は、40分蒸着をしたときのLEEDパターンである。図3.1(b)に4x4のLEEDパターンの模型を示した。図3.2(a)と3.2(b)の比較から4x4の単相が得られたことがわかる。

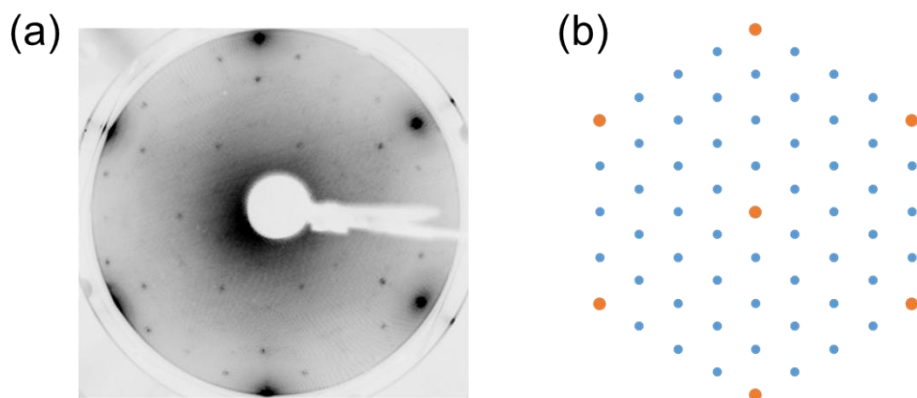


図3.2 (a) 4x4のLEEDパターン (b) 4x4LEEDパターンの模型

入射電子のエネルギーは48 eVである。橙色のスポットが1x1、青のスポットが4x4の構造をあらわす。

40分以上蒸着するとLEEDパターンが変化した。図3.3(a)は、150分蒸着したときのLEEDパターンであり、40分のと比べてさらに多くのスポットがあらわれている。図3.3(b)に4x4超構造と $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 超構造が共存するときのLEEDパターンを示した。図3.3(a)の実験結果と一致することから150分蒸着した場合は4x4超構造と $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 超構造が共存することがわかった。

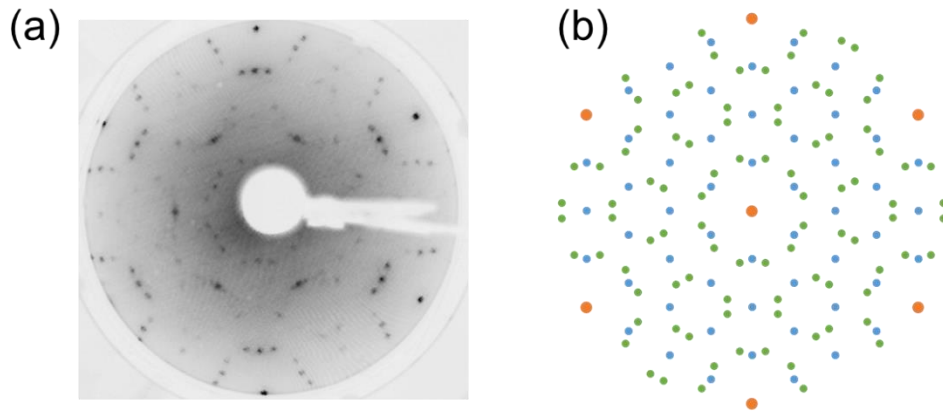


図3.3 (a) $4 \times 4 + \sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ のLEEDパターン (b) $4 \times 4 + \sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ LEEDパターンの模型

入射電子のエネルギーは48 eVである。橙色のスポットが 1×1 、青のスポットが 4×4 、緑のスポットが $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ の構造をあらわす。

150分以上蒸着したとき、さらにLEEDパターンが変化した。図3.4(a)は270分蒸着した時のLEEDパターンである。図3.4(b)に $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ のLEEDパターンの模型を示す。両者は一致することから、このときは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造が現れていることが分かった。また蒸着時間が150分以下の時現れていた、 4×4 や $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ のパターンは現れなかった。

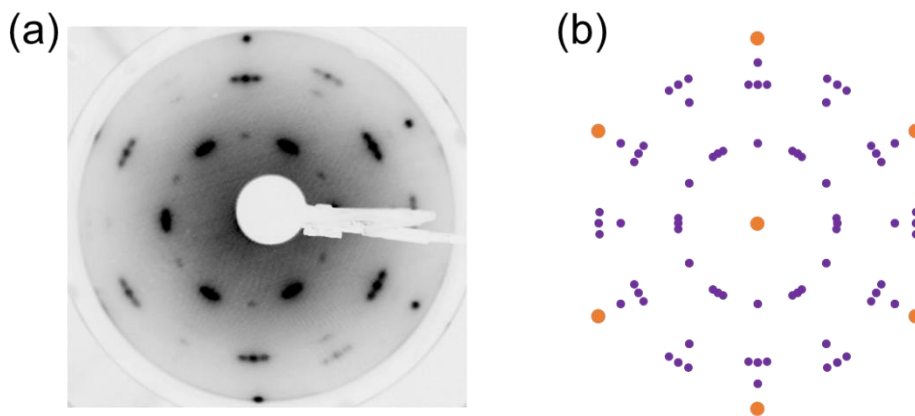


図3.4(a) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ のLEEDパターン (b) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ LEEDパターンの模型

入射電子のエネルギーは48 eVである。橙色のスポットが 1×1 、紫のスポットが $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造をあらわす。

蒸着時基板温度540~560 Kの場合

次に蒸着時の基板温度を540~560 Kとした場合の結果を示す。蒸着時間が40分以下の場合

は蒸着時の基板温度が520~540 Kのときと同様に4x4のLEEDパターンを得た。

40分以上蒸着するとLEEDパターンが変化した。図3.5(a)は90分蒸着を行った場合のLEEDパターンであり、明らかに4x4単相ではない。 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の構造も現れていない。図3.4(b)に4x4、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、3.5x3.5R26°の構造が共存するときのLEEDパターンを示す。これと実験結果との比較から図3.5(a)は、4x4、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、3.5x3.5R26°の構造が共存した構造であるとわかった。

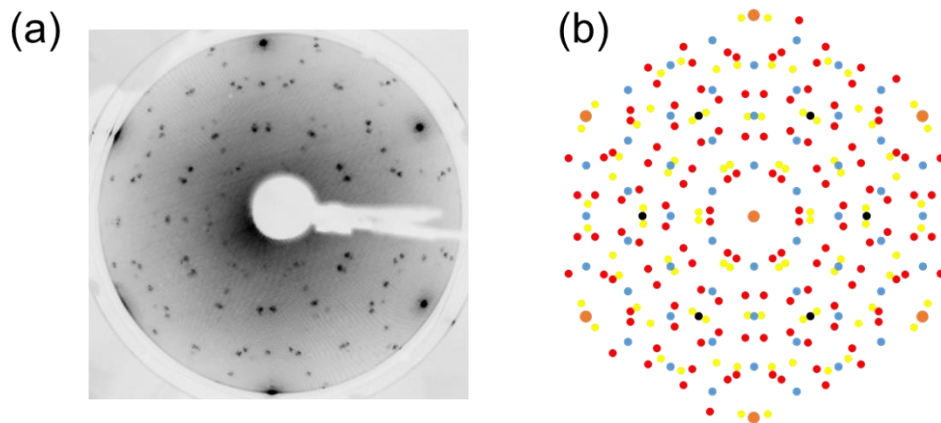


図3.5 (a) $4 \times 4 + \sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ + \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ + 3.5 \times 3.5R26^\circ$ のLEEDパターン

(b) $4 \times 4 + \sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ + \sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ + 3.5 \times 3.5R26^\circ$ LEEDパターンの模型

入射電子のエネルギーは48 eVである。橙色のスポットが1x1、青のスポットが4x4、赤のスポットが $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、黒のスポットが $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、黄色のスポットが3.5x3.5R26°の構造をあらわす。

150分以上蒸着するとさらにLEEDパターンが変化した。図3.6(a)は270分蒸着したときのLEEDパターンである。図3.6(b)に $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ のLEEDパターンの模型を示す。両者は一致することから、このときは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造が現れていることが分かった。ここで、蒸着時の基板温度を520~540 Kとして270分蒸着を行った時のLEEDパターン(図3.4(a))と比較して、図3.6(a)に示したLEEDパターンはリング状になっていることが確認できる。これは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造が基板と不整合な構造であることをあらわしている。また蒸着時間が150分以下のときあらわれていた、4x4、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、3.5x3.5R26°のパターンは現れなかった。

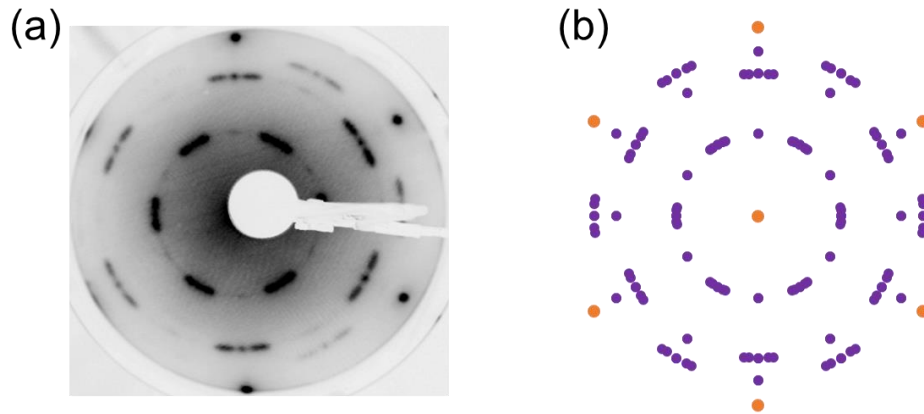


図3.6 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ のLEEDパターン (b) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ LEEDパターンの模型
入射電子のエネルギーは48 eVである。橙色のスポットが 1×1 、紫のスポットが $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造をあらわす。

Ag(111)上シリセンの相図

以上の結果から Ag(111)上のシリセンの相図を作ることができる。図 3.7 は Ag(111)上のシリセンの相図である。縦軸は蒸着時の基板温度、横軸が蒸着時間である。まず、蒸着量が少ないときは 4×4 の単相である。蒸着時の基板温度が 520~540 K のときには、蒸着量を増すと 4×4 に加えて、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の超構造が現れた。蒸着時の基板温度が 540~560 K のときには 4×4 に加えて $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、 $3.5 \times 3.5R26^\circ$ の構造が現れた。さらに蒸着量を増すと、蒸着時の基板の温度に関わらず、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造が現れた。 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の LEED パターンは基板温度を高くするとリング状のパターンとなった。これは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ が基板と不整合な構造であることを意味する。また、それまで見えていた 4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、 $3.5 \times 3.5R26^\circ$ の各構造は見えなくなった。以上から、Ag(111)上のシリセンの構造は Si 蒸着時の基板温度と Si 蒸着量に強く依存することが分かった。この多様な構造は、シリセンが 1.2.1 で述べたように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 Lalmi らにより報告された $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ の構造は現れなかった。これは $3.5 \times 3.5R26^\circ$ の LEED パターンを見誤ったものと考えられる。図 3.8 に $3.5 \times 3.5R26^\circ$ と $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3}R30^\circ$ の LEED パターンの模型を示す。2 つの LEED パターンはよく似ている。たとえば、図 3.8(b)に示したスポット B,C は近接しており、LEED パターンが十分シャープでない場合、図 3.8(a)におけるスポット A と誤認してしまう可能性がある。

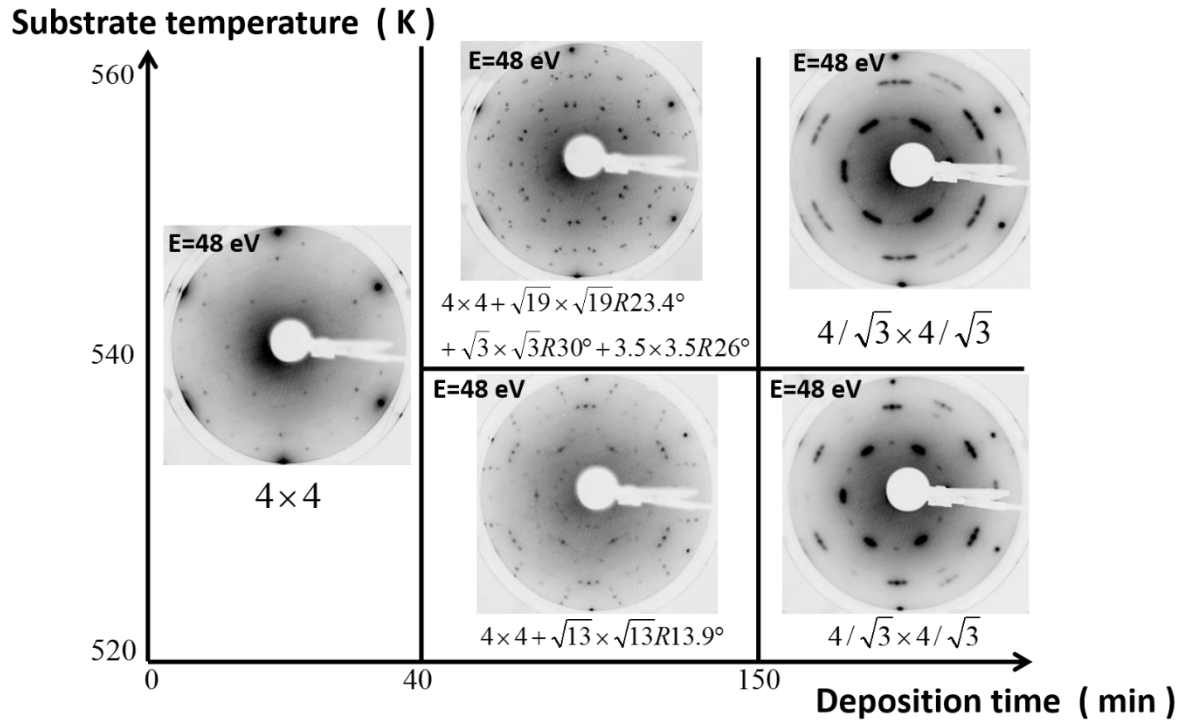


図3.7 Ag(111)上のシリセンの相図

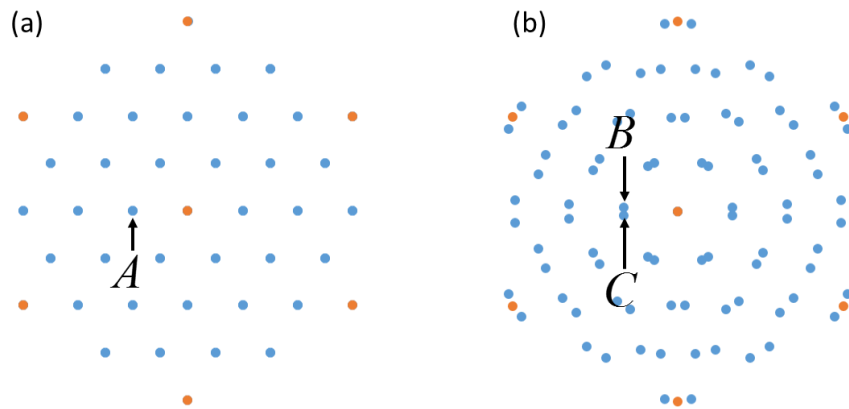


図3.8(a) $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30^\circ$ のLEEDパターンの模型 (b) $3.5 \times 3.5 R26^\circ$ のLEEDパターンの模型
 橙色のスポットが 1×1 、青色のスポットが $2\sqrt{3} \times 2\sqrt{3} R30^\circ$ 、 $3.5 \times 3.5 R26^\circ$ のスポットに対応している。

STM観察結果

図 3.9 は、低蒸着量の時の STM 像である。図 3.9(a)と(b)で相が異なることがわかる。(a)の格子定数は 11.4 \AA であり、超格子の単位ベクトルと基板である Ag(111)の結晶軸の方向のなす角は 0° であった。この結果から、図 3.9(a)は 4×4 の超構造を持つことが分かった。図 3.9(b)に見えている相の単位ベクトルの大きさは 10.4 \AA であり、超格子の単位ベクトルと基

板である $\text{Ag}(111)$ の結晶軸の方向のなす角は 14° であった。この結果からこの相は $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の超構造に対応することが分かった。しかし 4×4 構造及び $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 構造ともに Si 原子 1 つ 1 つは見え、これらの超構造のモデルを STM 像から直接求めることはできなかった。

図 3.10 は蒸着量が多いときの STM 像である。図 3.10(a) ではシリセンの上にシリセンが積み重なっているように見える。実際、図 3.10(b) のラインプロファイルから 0.30nm の高さの層が成長していることが見て取れる。 $\text{Ag}(111)$ のステップ高さは 0.235nm であり、 0.30nm という値は $\text{Ag}(111)$ のステップではない。この STM 像は Si が多層構造をとっていることを意味し、多層シリセンの存在を示唆するものである。図 3.10(c) は多層構造の高分解能な STM 像である。単位格子の大きさからこの構造は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の周期を持つことが分かった。このとき図 3.10(a) で暗く見えている層もその上の明るく見えている層も $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の周期を持つことが分かった。つまり、多層構造は何層目であるかに関わらず、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の周期を持つ。これは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ は単相で得られるという LEED 観察の結果に矛盾しない。以後、本論文では、区別のため 4×4 や $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 構造を単層構造、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を多層構造と呼ぶことにする。

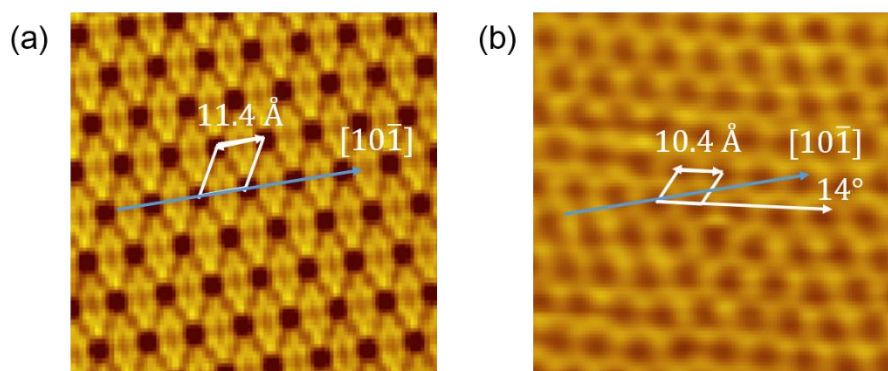


図 3.9 4×4 および $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をもつシリセンの STM 像
 (a) は 4×4 、(b) は $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の表面超構造をもつ。(a) $I=0.2\text{ nA}$, $V=0.5\text{ V}$, $8.8\text{ nm} \times 8.8\text{ nm}$
 (b) $I=0.2\text{ nA}$, $V=-0.2\text{ V}$, $8.8\text{ nm} \times 8.8\text{ nm}$

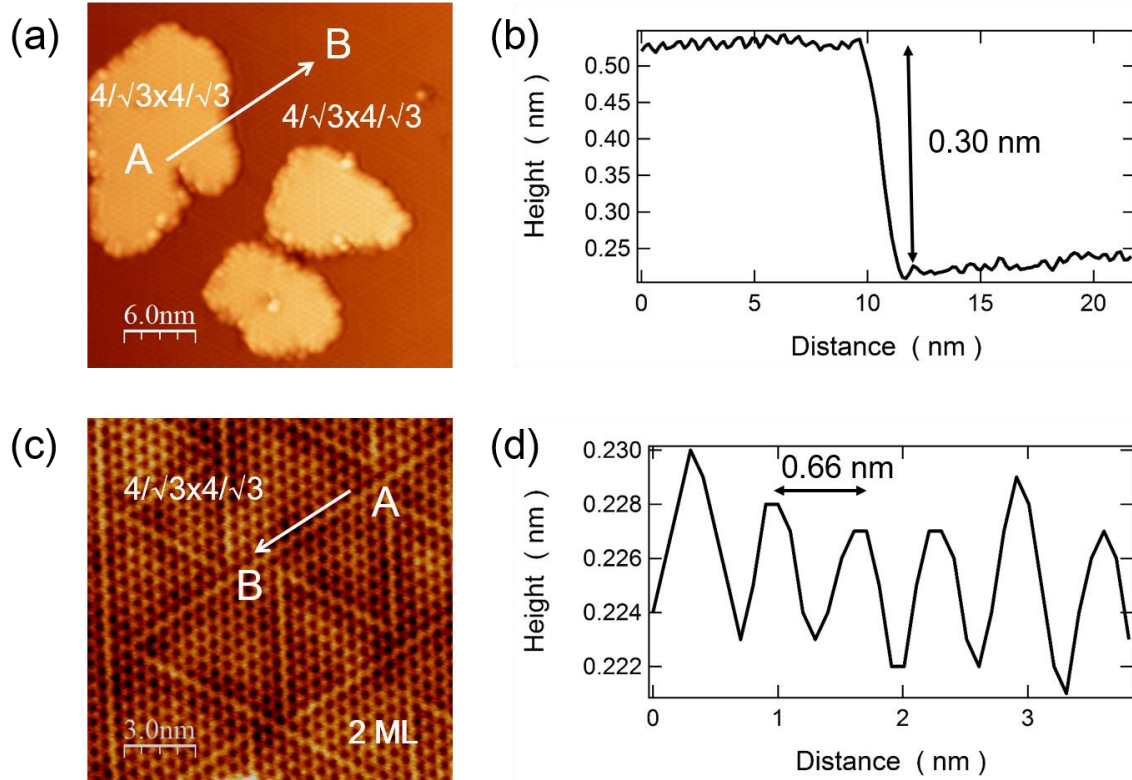


図 3.10 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の STM 像

(a) $I=20$ pA, $V=-1.0$ V, 6 K, $30\text{ nm} \times 30\text{ nm}$. (b) (a)の像内の矢印 A から B にそったラインプロファイル。 (c)多層構造の高分解能の STM 像($I=20$ pA, $V=-1.0$ V, 6 K, $15\text{ nm} \times 15\text{ nm}$) (d) (c)の像内の矢印 A から B にそったラインプロファイル。

図 3.11 は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位ベクトルの方向と基板の結晶方向との関係を示したものである。図 3.11 において左の STM 像では $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位ベクトルと基板の $[0\bar{1}1]$ 方向のなす角は 22° なのに対し、右の STM 像では 31° である。これは図 3.6 に示したように $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の LEED パターンがハローになることに対応しており、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ が基板と不整合な構造であることの証拠である。

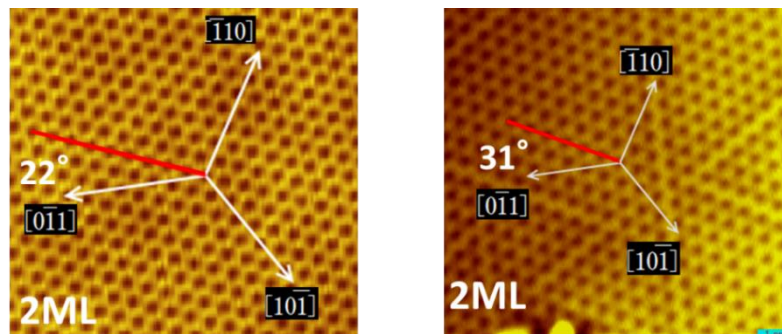


図 3.11 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位ベクトルの方向と基板の結晶方向との関係

左図 ; $I=20$ pA, $V=-1.0$ V, 6 K, $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$ 、右図 ; $I=20$ pA, $V=-1.0$ V, 6 K, $10\text{ nm} \times 10\text{ nm}$
 白の矢印が Ag 基板の結晶方向、赤線が $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位ベクトルの方向をあらわす。

アルゴリズムを使ったシリセンの構造モデルの構築

ここでは第2章に示したアルゴリズムを用いてAg(111)上のシリセンの構造モデルを構築する。ここでシリセンの格子定数はダイヤモンド構造における値 2.35 \AA やSi=Siの二重結合を含む有機分子のSi=Si結合長[9]から $3.5 \text{ \AA} \leq a_H \leq 4.1 \text{ \AA}$ が妥当な範囲と考えられる。

4×4 の超構造をもつシリセンの場合、Ag(111)表面の単位ベクトルの大きさ a_T は 2.89 \AA [10]であるから、

$$a_H (\text{\AA}) = a_{sub} \sqrt{\frac{n}{K_{xy}}} = 2.89 \sqrt{\frac{16}{K_{xy}}}$$

とかける。各 K_{xy} の値に対する a_H の値は $K=7$ では 4.4 \AA 、 $K=9$ では 3.9 \AA 、 $K=13$ では 3.2 \AA である。 $K=12$ のときは $\varphi = \pi/6$ であって、 4 と $\sqrt{12}\exp(i\pi/6)$ が最大公約数 2 をもちアイゼンシュタイン整数環上で互いに素でないので不適である。ここで、 $3.5 \text{ \AA} \leq a_H \leq 4.1 \text{ \AA}$ を満たす K_{xy} の値は $K_{xy}=9$ のみである。つまり、 4×4 の周期を持つシリセンのモデルは1通りしか存在しない。またこのとき 4×4 の単位格子とハニカム格子のなす角は、 $\varphi = 0$ である。この構造モデルを図3.12に示す。また基板とコメンシュレートな構造である超構造の $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 、STMで観察された多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)の構造モデルを同様な手順で求めた。

$\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ に関しては K_{xy} の値として2通りの可能性が存在する。 $K_{xy}=7$ のとき $a_H=3.9 \text{ \AA}$ 、 $K_{xy}=9$ のとき $a_H=3.5 \text{ \AA}$ である。さらに $K_{xy}=7$ において $\varphi = 5.2^\circ, 27.0^\circ$ の2通りの可能性が存在する。これは $K_{xy} = x^2 + xy + y^2 = 7$ が $x=2, y=1$ と $x=3, y=-1$ の同値でない解を持つことに由来する。また、 $K_{xy}=4$ や $K_{xy}=12$ ではシリセンの格子定数として不適な値となる。つまり、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ は3通りの可能性が存在する。この構造モデルを図3.13に示す。しかしどの構造が実際の構造であるかは回折像、STM像からは判別できない。なぜなら回折像からは $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の周期を持つという情報のみが得られ、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ 相のSTM像では個々のSi原子は見えないからである。実際、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13}R13.9^\circ$ の周期を持つシリセンのモデルは論文間で意見が分かれている。Jamgotchianらは $K_{xy}=7$ に対応するモデルを提案している[4]。さらに、 $\varphi = 5.2^\circ, 27.0^\circ$ の2通りが考えられることを指摘している。一方、Linらは $K_{xy}=9$ に対応するモデルを提案している[2]。

$\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ に関しては K_{xy} の値として2通りの可能性が存在する。 $K_{xy}=12$ のとき、 $a_H=3.6 \text{ \AA}$ 、 $K_{xy}=13$ のとき $a_H=3.5 \text{ \AA}$ である。 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ の場合は $K_{xy}=13$ において $\varphi = 9.5^\circ, 22.7^\circ$ の2通りの可能性が存在する。これは $K_{xy} = x^2 + xy + y^2 = 13$ が $x=3, y=1$ と $x=4, y=-1$ の同値でない解を持つことに由来する。つまり、 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ は3通りの可能性が存在する。この構造モデルを図3.14に示す。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ に対しては $3.5 \text{ \AA} \leq a_H \leq 4.1 \text{ \AA}$ を満たす K_{xy} の値は存在しないので、とりうる K_{xy} の値として最小(とりうる a_H の値として最大)の $K_{xy}=4$ を採用したモデルを図3.15に示す。このときのハニカム格子の格子定数 $a_H=2.5 \text{ \AA}$ である。この場合の、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ の超構造をもつシリセンの構造はSi-Siの結合長を 2.25 \AA [11]と仮定すれば、 1.73 \AA の座屈が必要である。これ

は第1章2.1に示したhigh-buckledシリセンに似た構造である。

$4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ に関しては K_{xy} の値として $K_{xy}=3$ の1通りの可能性しか存在しない。この構造モデルを図3.16に示す。このときのハニカム格子の格子定数 $a_H=3.9 \text{ \AA}$ である。STM観察で $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ は多層構造であることが分かっているので、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相が多層のシリセンならば図3.16(a)に示したハニカム格子が積層した構造である。ここで、ハニカム格子が積層した構造はAA、AB、ABC stackingなど重なり方にバリエーションがある。図3.16(b)にはAB stackingに対応するモデルを示した。なお $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ は基板と不整合な構造であるので図3.16でAg基板は考慮していない。

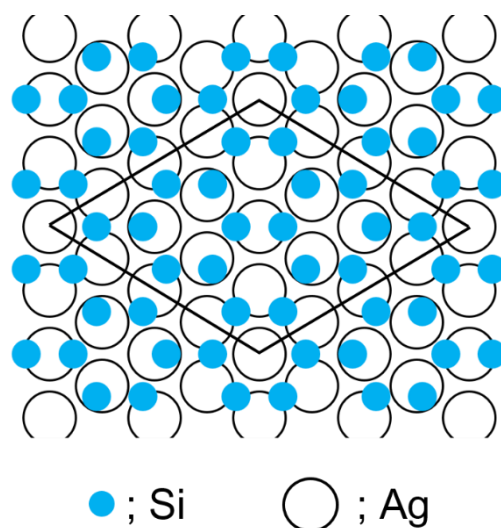


図3.12 4x4シリセンの構造モデル

赤がSi原子、白が銀原子、黒の格子が4x4の単位格子をあらわす。

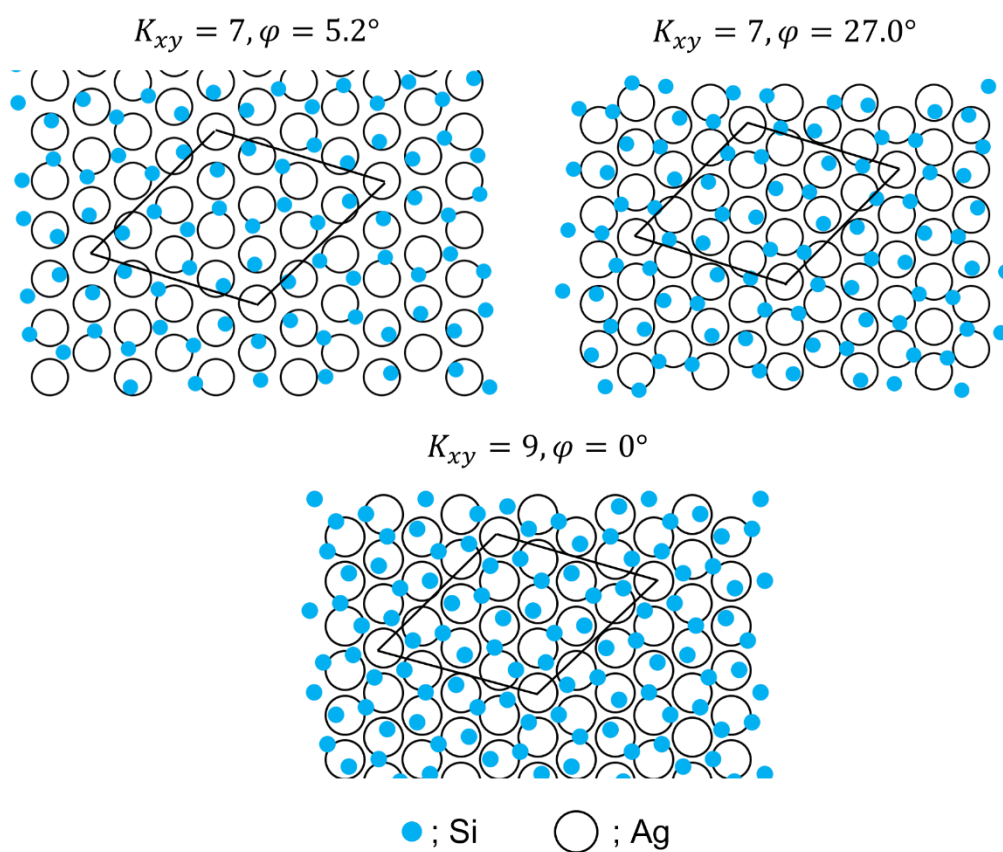


図3.13 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ シリセンの構造モデル
 青がSi原子、白が銀原子、黒の格子が $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$ の単位格子をあらわす。

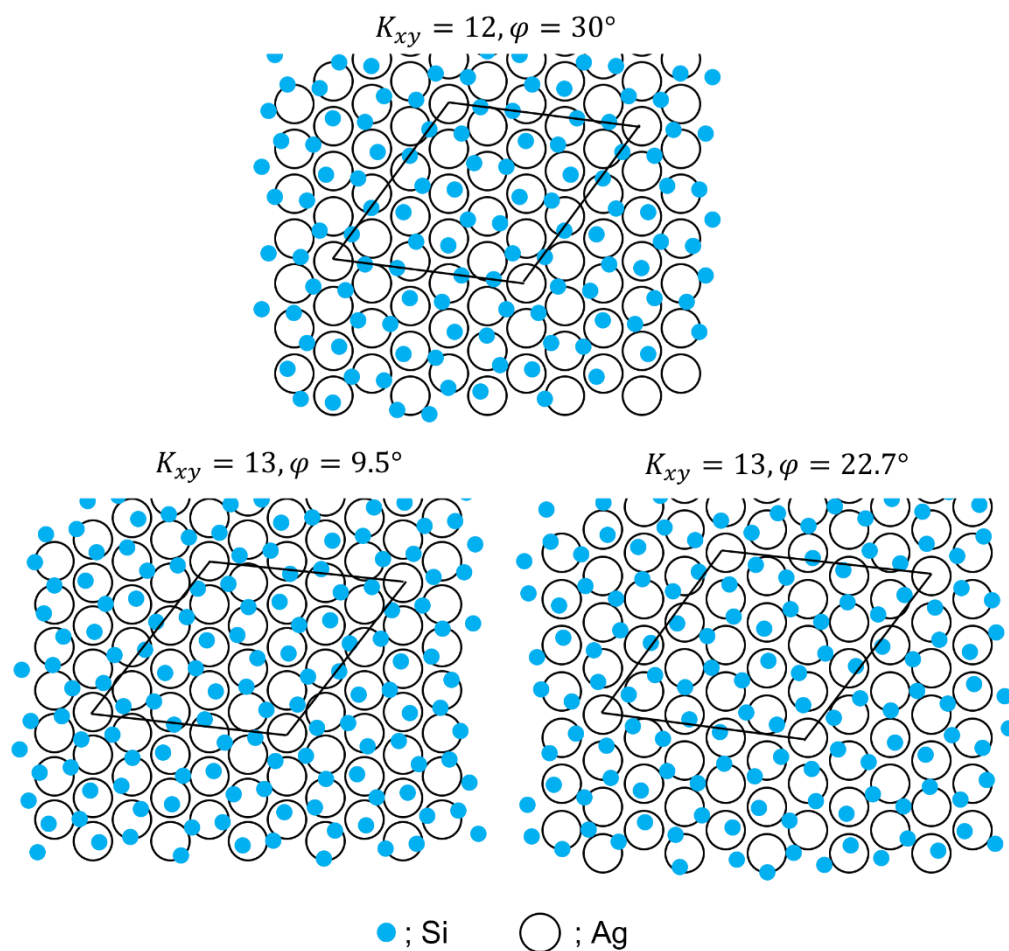


図3.14 $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ シリセンの構造モデル
 青がSi原子、白が銀原子、黒の格子が $\sqrt{19} \times \sqrt{19}R23.4^\circ$ の単位格子をあらわす。

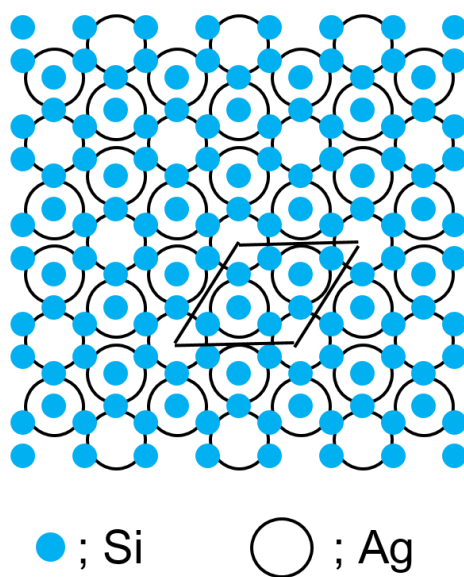


図3.15 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ シリセンの構造モデル
 青がSi原子、白が銀原子、黒の格子が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ の単位格子をあらわす。

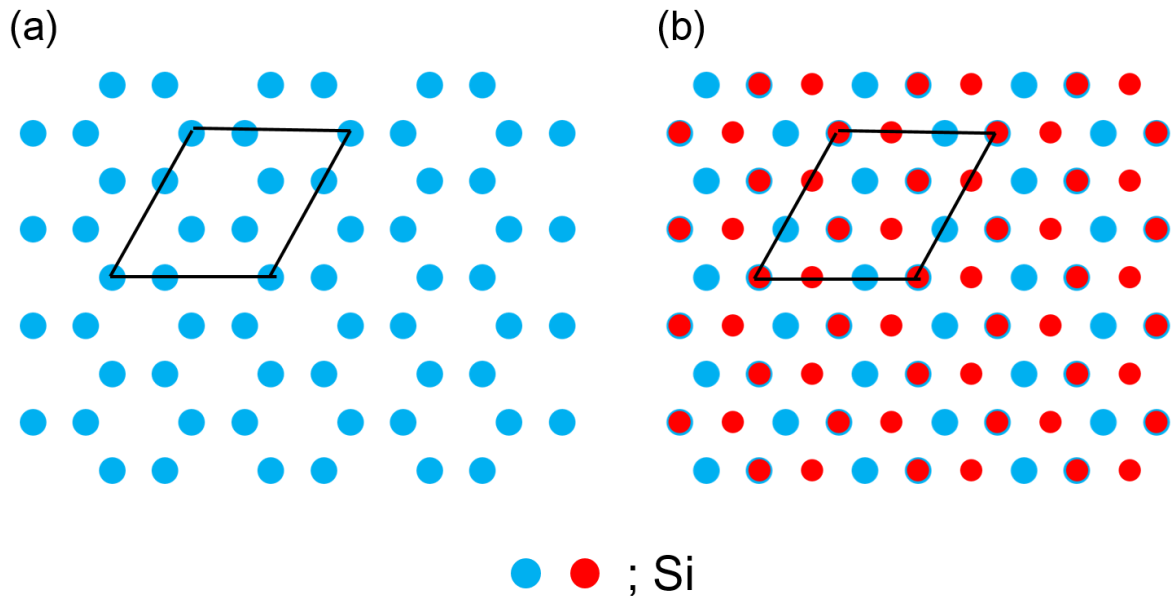


図3.16 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造のモデル

青、赤がSi原子、黒の格子が $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位格子をあらわす

3.3.2 Ag(111)上シリセンの成長様式

本研究では反射高速電子回折(RHEED)、STM、TRHEPDを用いて、Ag上のシリセンは特異な成長様式をとることを明らかにした。本項では、その結果について述べる。

RHEED観察結果

本研究では、Siを蒸着しながら、RHEEDパターンの変化を観察した。図3.17(a), (b), (c)はそれぞれ蒸着時間0、250、270分のときのRHEEDパターンである。測定時のAg基板温度は520 Kであり、入射電子のエネルギーは20 keVである。図3.17(a)では、Ag(111)清浄面の1x1に対応するパターンが見えている。Siを蒸着すると図3.17(b)で、赤矢印で示した4x4構造に対応するパターンが得られた。蒸着時間250から270分でRHEEDパターンは急激に変化した。4x4パターンが消滅し、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ に対応する回折像が得られた。4x4が消滅し、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ となった時間をT=1と規格化した。270分(T=1)以上蒸着した場合、RHEEDパターンは変化せず、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の構造が観測された。この結果は、低蒸着量の時は4x4構造が出現し、蒸着量を増やすと $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造が現れるという3.3.1のLEED観察の結果と矛盾しない。

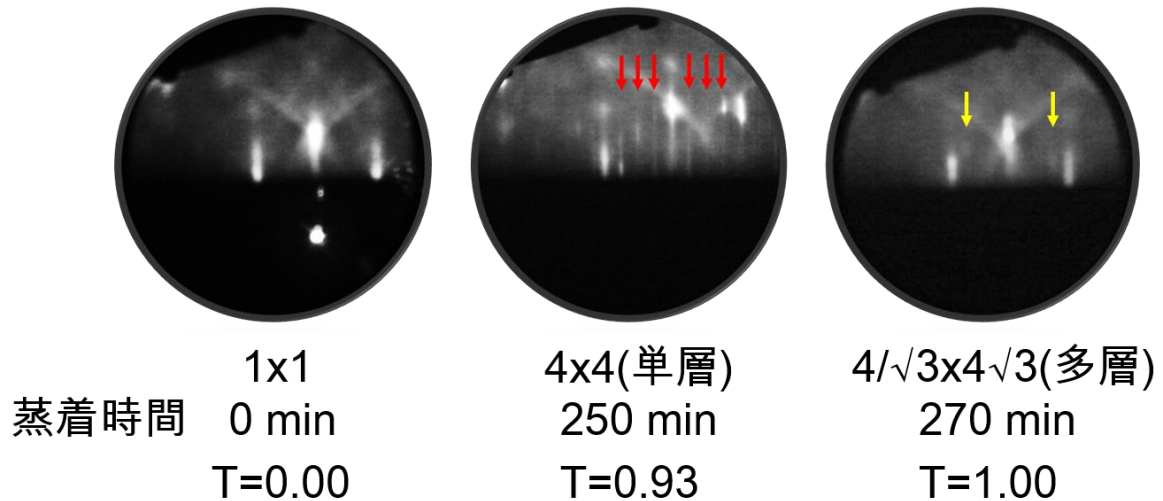


図3.17 Si蒸着時におけるRHEEDパターンの変化
赤矢印は 4×4 相に、黄色矢印は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相に対応する。

STM観察結果

図3.18はSiを120、250、270、450分 ($T=0.44, 0.93, 1.00, 1.67$)蒸着した時のSTM像である。 $T=0.44, 0.93$ の蒸着では単層構造(4×4 、 $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$)が観察され、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造は確認できなかった。また、シリセンは2次元的に成長した。図3.16のような $91 \text{ nm} \times 91 \text{ nm}$ のSTM像を測定場所の重複がないように25枚とり、 $455 \text{ nm} \times 455 \text{ nm}$ の面積におけるシリセンの見かけの被覆率を測定したところ、 $T=0.93$ で、シリセンが100%Ag(111)基板を覆っていることが分かった。なお見かけの被覆率は次の式で定義した。

$$\text{見かけの被覆率} = \frac{\text{Siがついている面積}}{\text{Siがついている面積} + \text{Ag(111)清浄面が見えている面積}}$$

$T=1$ 蒸着した場合、表面構造は劇的に変化した。単層構造(4×4 や $\sqrt{13} \times \sqrt{13} R13.9^\circ$)は存在せず、全て多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)であった。このときAg(111)の表面が露出していることがわかる。 $455 \text{ nm} \times 455 \text{ nm}$ の面積におけるシリセンの被覆率を測定したところ、シリセンの被覆率は14%であり、250分蒸着した段階で100%シリセンに覆われていたAg基板の80%以上がAg(111)清浄面に戻った。さらにSi蒸着したところ図3.18(d)に示すようにシリセンは島状に成長し、Ag(111)清浄面が露出していることが分かった。

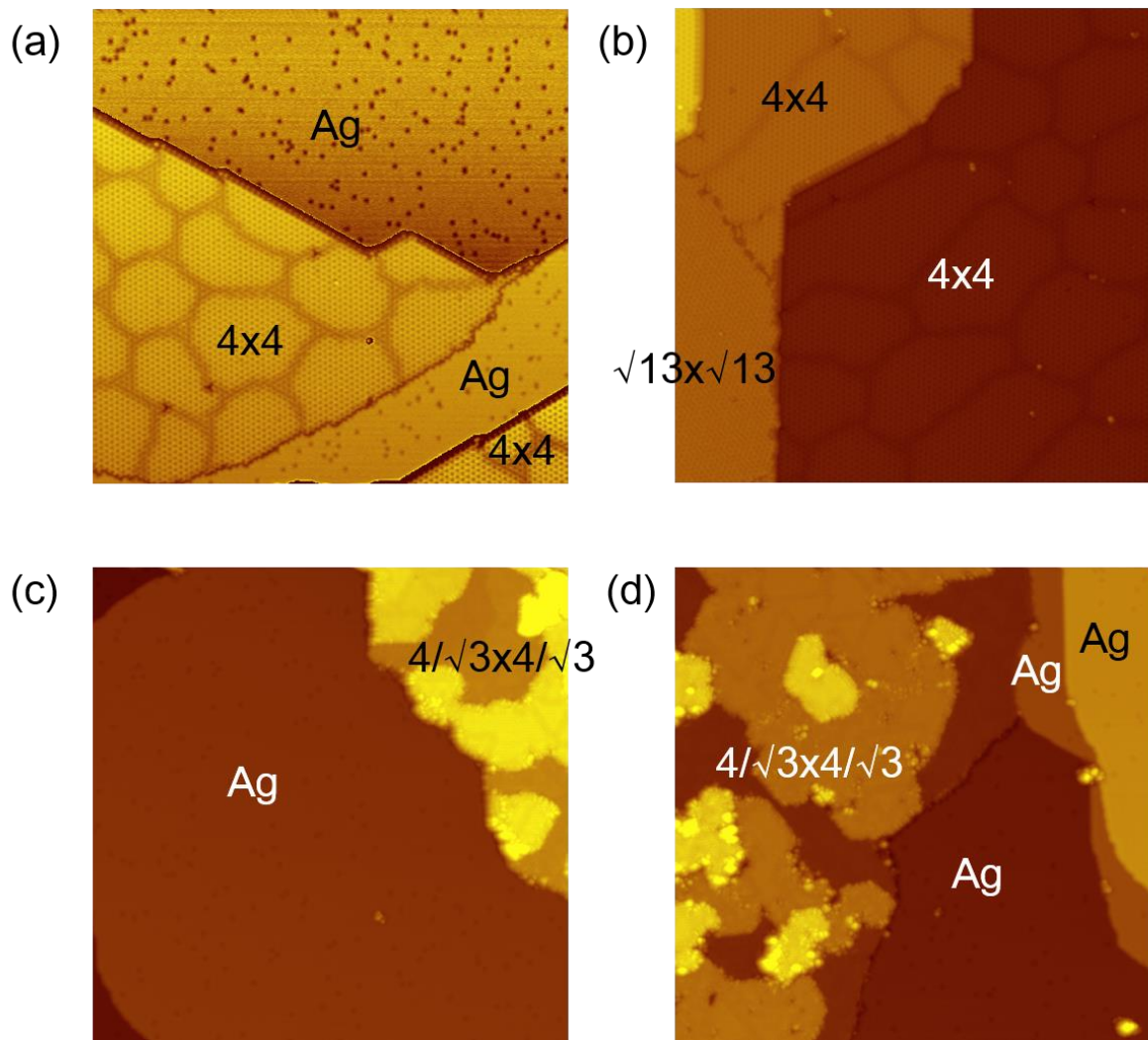


図3.18 蒸着時間120, 250, 270, 450分におけるシリセンのSTM像

(a) 蒸着時間120分($T=0.44$)、0.7 V, 10 pA, 91 nm x 91 nm。 (b) 蒸着時間250分($T=0.93$)、0.7 V, 10 pA, 91 nm x 91 nm。 (c) 蒸着時間270分($T=1$)、0.7 V, 10 pA, 91 nm x 91 nm。 (d) 蒸着時間450分($T=1.67$)、0.7 V, 10 pA, 91 nm x 91 nm。

図3.19はシリセンの被覆率をSi蒸着時間の関数としてプロットしたものである。蒸着時間 $T=0$ から0.93までは、シリセンの被覆率は蒸着時間に比例して増え、 $T=0.93$ で100%となった。蒸着時間 $T=0$ から0.93では単層構造のみが観察され、多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)は確認できなかった。さらにSiを蒸着したところ、シリセンの被覆率は急激に低下し、 $T=1$ で14%となった。それ以上蒸着した場合のシリセンの構造はすべて多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)であった。さらにSiを蒸着したところ被覆率は増えていったが $T=2$ 以上ではほとんど変化しなくなった。シリセンの被覆率はたかだか34%だった。

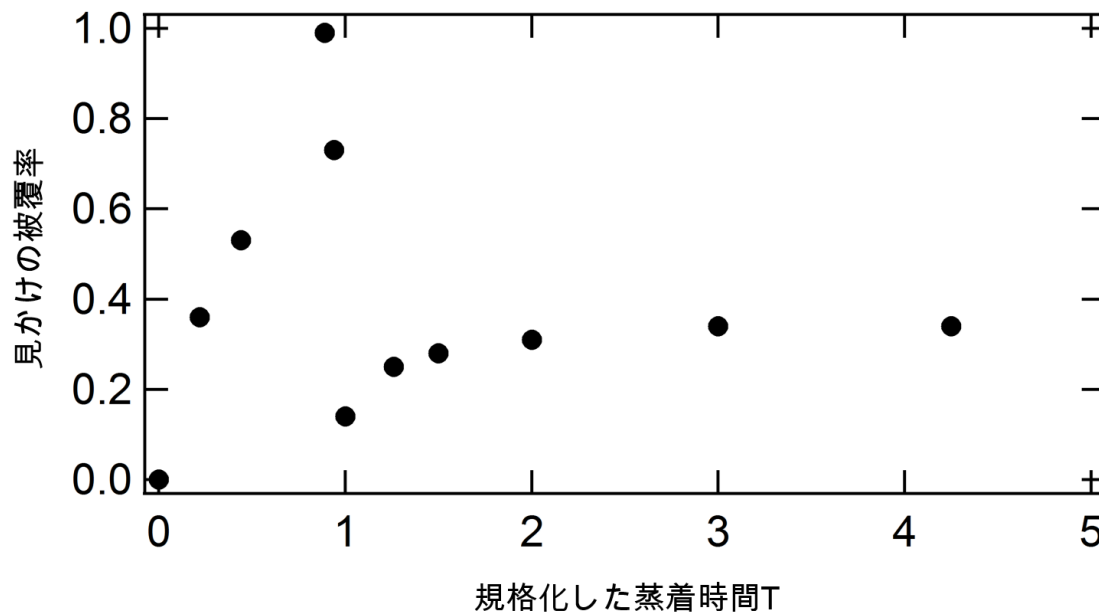


図 3.19 シリセンの被覆率と蒸着時間の関係

縦軸は見かけの被覆率である。横軸は RHEED 観察(図 3.17)で 4×4 のパターンが消えた時を $T=1$ と定義した、規格化された蒸着時間である。

TRHEPD 測定結果

TRHEPDの結果について述べる。銀基板の清浄化後、基板の温度は 250°C に保ってSiを蒸着した。Si蒸着はRHEED回折パターンをモニターしながら行い、蒸着時間は $T=5$ である。図3.20は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させた試料の陽電子回折パターンである。陽電子は10 keVのエネルギーでAg(111)の $[11\bar{2}]$ 方向から 13° ずれた方向から入射している。実験では白丸で囲んだ(0,0)スポットの強度を入射陽電子の入射角の関数として 0.1° きざみでプロットした(ロッキング曲線)。図3.21は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させたサンプルからのロッキング曲線(赤点線)とAg(111)清浄表面からのロッキング曲線(青点線)である。またAg(111)清浄面とハニカム格子が積層した構造からのロッキング曲線を、多重散乱を考慮した動力学的回折理論[12]でシミュレーションした結果も黒と緑の実線で示した。実験で得た $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させたサンプルからのロッキング曲線とAg(111)清浄表面からのロッキング曲線は一致率97%であり、ほとんど一致した。なお2つの曲線fとgの一致率は以下の式で定義される。

$$100 \left(1 - \frac{\sum |f - g|}{\sum f + g} \right) (\%)$$

ただし、和はすべてのデータ点をわたる。また $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させたサンプルからのロッキング曲線とシミュレーションしたAg(111)清浄面からのロッキング曲線も一致率95%であり、ほとんど一致した。図3.21にはハニカム格子を積層した構造からのロッキング曲線のシミュレーション結果も示した。これと実験値はまったく一致しなかった。この結果は、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させたサンプルでは大面積のAg(111)清浄面が露出していることを意味しており、

STMで観察された結果とも一致する。STM, TRHEPDの結果から、Ag(111)上のシリセンは単層構造(4×4 , $\sqrt{13} \times \sqrt{13} 13.9^\circ$)と多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)でその成長様式が大きく変化することが分かった。

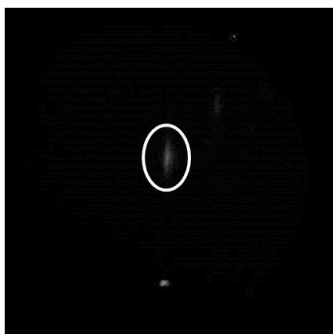


図3.20 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させたサンプルの陽電子回折パターン
陽電子のエネルギーは10 keV、陽電子の入射角は 4.0° である。白丸で囲んだスポットが(0,0)スポットである。

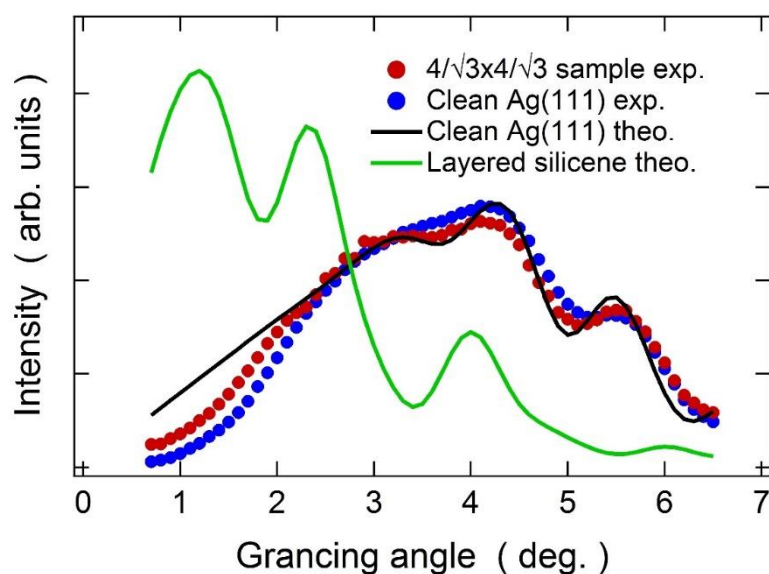


図3.21 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ を成長させたサンプルからのロッキング曲線(赤点線)、Ag(111)清浄面からのロッキング曲線(青点線)の比較
Ag(111)清浄面とハニカム格子が積層した構造からのロッキング曲線(黒、緑の実線)のシミュレーションも示してある。

上述のようにAg上のシリセンが特異な成長様式をとる。単層構造は2次的に成長する。多層構造ができると表面構造は劇的に変化する。単層シリセンに覆われていた基板の80%以上がAg(111)清浄面に戻り、多層構造が現れる。以降、多層構造は島状に成長する。また多層構造が成長したサンプルでは常にAg(111)清浄面が露出している。この成長様式を表面、界面エネルギーを使って考察する。Ag(111)、単層構造、多層構造の単位面積当たりの表面エネルギー

一(エネルギー密度)をそれぞれ E_S , $E_{4/\sqrt{3}}$, E_{Ag} とする。**Ag(111)**と単層構造の間の界面エネルギー密度を I_S とする。多層構造と**Ag(111)**の間の界面エネルギー密度を $I_{4/\sqrt{3}}$ とする。単層シリセンは2次元的に成長するので、 $E_S + I_S$ は E_{Ag} よりも小さい。多層構造は島状に成長するので反対に、 $E_{4/\sqrt{3}} + I_{4/\sqrt{3}}$ は E_{Ag} よりも大きい。よって単層構造から多層構造にかわるときに大面積の**Ag(111)**を露出させることで、エネルギー的に得をしている。また、シリセンの作製時、基板は250°C以上に加熱されており、SiがAg表面を動き回るのに十分な温度であると考えられる。また、蒸着時間 $T=1$ から $T=T(>1)$ までのサンプル表面のエネルギー変化を ΔE でかくと、

$$\Delta E = S(\theta(T) - \theta(1))(E_{4/\sqrt{3}} + I_{4/\sqrt{3}} - E_{Ag})$$

となる。 $\theta(t)$ は蒸着時間の関数としてのシリセンの見かけの被覆率である。 S は基板の面積である。 $E_{4/\sqrt{3}} + I_{4/\sqrt{3}}$ は E_{Ag} よりも大きいので ΔE は正である。よって、 $\theta(t)$ が大きくなれば系はエネルギー的に損である。このことが、 $\theta(t)$ の増加を妨げ、 $T>1$ では常に**Ag(111)**表面が露出している原因と考えられる。

3.4 単層構造(4x4 相)の構造解析

前節では、観察された各構造に対応する構造モデルを第2章で導出したアルゴリズムを用いて構築した。しかしこれらの構造モデルが実際の構造であるかは明らかでない。第1章で述べたように、**Ag(111)**上のシリセンの構造は論文間で意見が分かれており、確立していない[2,3,6]。またディラック電子系であるか否かについても論文間で意見が分かれている[3,13]。**Ag(111)**上のシリセンの構造を明らかにすれば、この矛盾は解消すると考えられる。そこで本研究ではLEEDのスポット強度の解析を行い**Ag(111)**上のシリセンの構造を決定した。本節では単層構造である4x4相の構造を決定した結果を示す。

550 Kに加熱した**Ag(111)**単結晶にSiを蒸着しシリセンを作製した。図3.22に示すように4x4のLEEDパターンが得られた。スポット強度を入射電子エネルギーの関数として1 eVきざみでプロットしI-V曲線を得た。I-V曲線を、動力的回折理論[7]を用いて解析することで、詳細な原子位置を決定した。

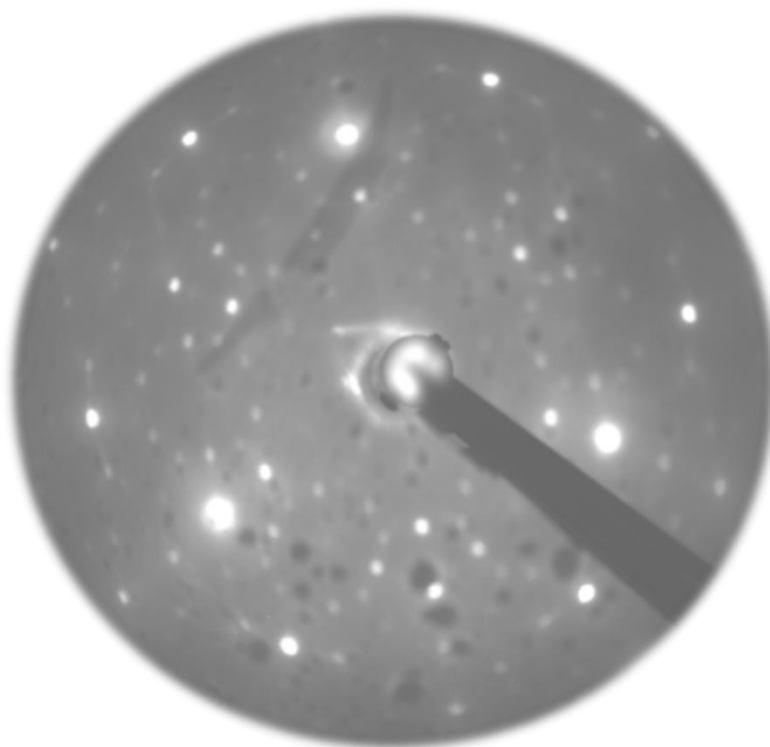


図3.22 4x4構造のLEEDパターン
入射電子のエネルギーは100 eVである。

本研究では図3.23に示す2つの異なる参照構造を立て構造解析を行った。青、緑がSi原子、白、灰色がAg原子、赤が水素原子をあらわす。各モデルはシリセン層と銀5層のスラブである。各モデルは C_{3v} の対称性をもつ。構造の最適化はSi, H原子と1, 2層目の銀原子、計50原子の位置を変数として扱い、下3層はバルク位置に固定して行った。また各原子のデバイ温度の最適化も行った。ここで各モデルについて述べる。モデル1は第2章のアルゴリズムを用いて構築したハニカム格子モデルである。初期値は全てのSi原子が同一平面上にあるプラナーモデルとした。このとき、Siのデバイ温度はバルクのダイヤモンド構造における値(650 K)を用いた[10]。また、Ag原子のデバイ温度はバルクの値(215 K)を用いた[10]。このときのR因子は0.41であった。これの原子位置を最適化したところ図3.23の中央に示した座屈したハニカム格子が得られ、R因子は0.19となった。このモデルは図中で、青で示したSiはほぼ同一平面にあり、緑で示したSi原子が青で示したSi原子より高い位置にある、座屈した構造である。さらにデバイ温度を最適化するとR因子は0.17となった。デバイ温度の最適値はSiが250 K、1層目のAgが180 K、2層目のAgが200 K、バルクのAgが215 Kであった。この値はSi(111)(7x7)再構成のSiのデバイ温度(310 K) [14]とAg(111)における銀のデバイ温度(1層目:165 K、2層目:199 K、3層目:212 K)[15]と近い値であり、妥当な値であるといえる。モデル2はFengらによって提案されたモデルである[6]。このモデルではハニカム格子から単位胞中で6個のSi原子が抜け、そこで生じたダングリングボンドに水素が結合している。このモデルの原子位置とデバイ温度を最適化したところ、R因子は0.48となった。図3.24に実験と座屈したハニカム格子モデルのI-V曲線の比較を示す。R因子は0.17である。座屈したハニカム格子の理論I-V曲線は11個すべて

の実験I-V曲線を再現していることが分かる。なお、整数次のスポットのI-V曲線も測定したが、シリセンがAg基板を覆い尽くしている保証がなく、本研究の解析では考慮しなかった図3.25に実験とFengらのモデルのI-V曲線の比較を示す。R因子は0.48であり、Fengらのモデルは実験データを再現しておらず不適な構造モデルである。例えば、 $(3/2,0)$ のI-V曲線においてFengらのモデルの理論I-V曲線は190 eV付近にピークがあるが実験のI-V曲線ではディップになっている。

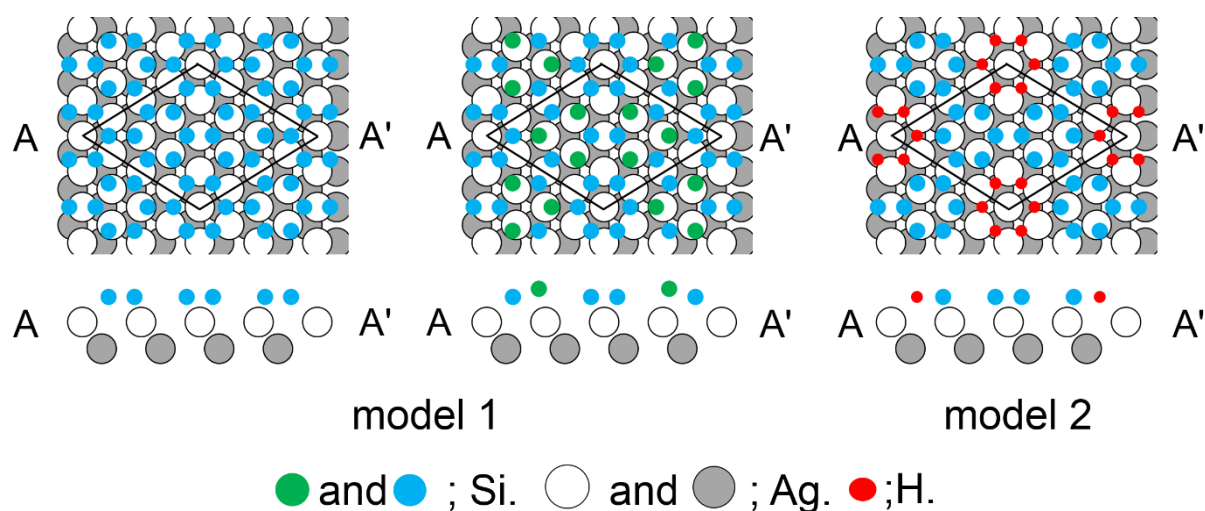


図3.23 参照構造のtop viewとside view

Side viewはAA'で切った時のものである。緑、青色はSi原子、白、灰色は銀原子、赤は水素原子をあらわす。

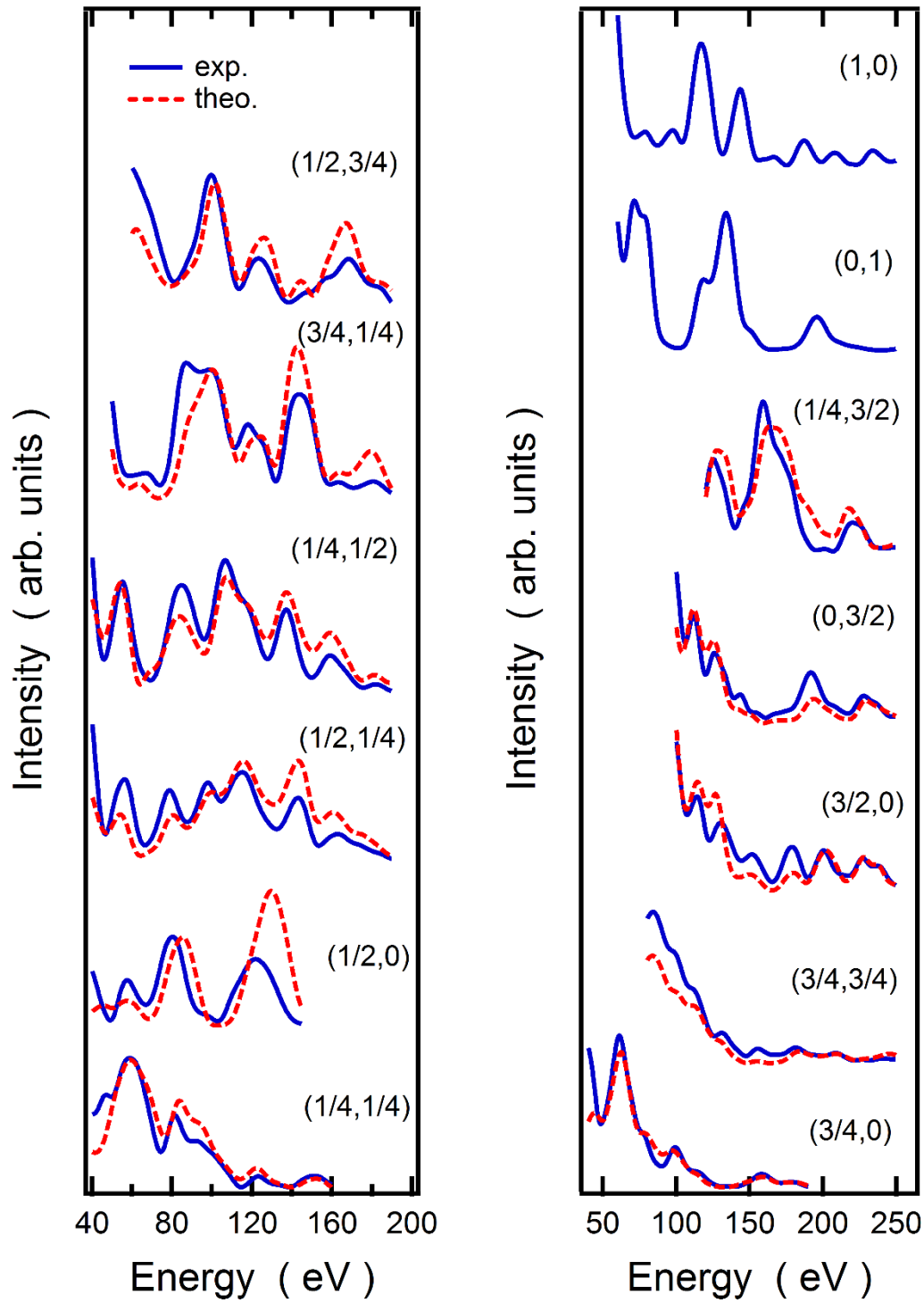


図3.24 座屈したハニカム格子モデルの理論I-V曲線と実験値の比較

縦軸が強度、横軸が入射電子のエネルギーである。青の実線が実験値、赤の点線が理論値である。

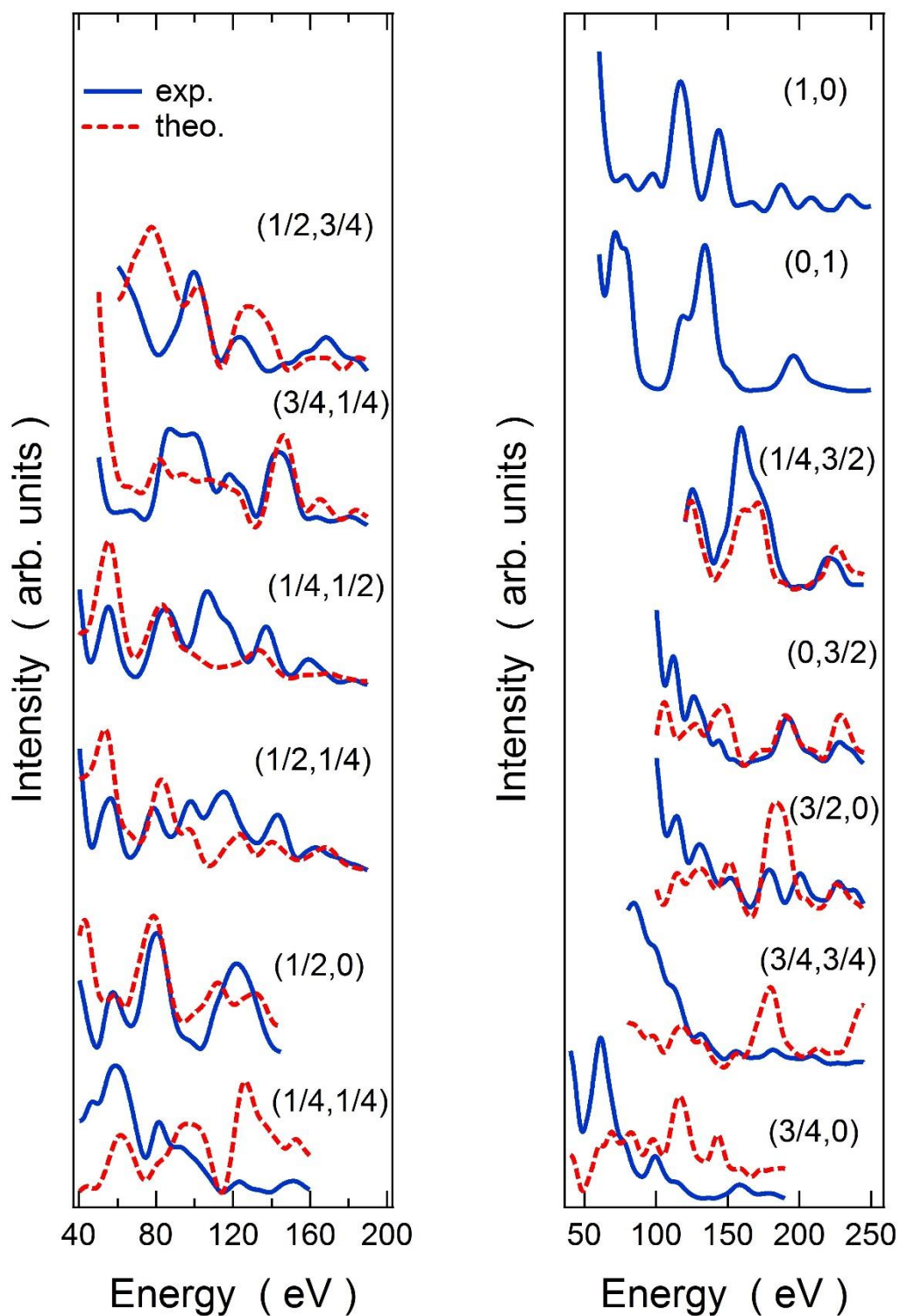


図3.25 Fengらのモデルの理論I-V曲線と実験値の比較

縦軸が強度、横軸が入射電子のエネルギーである。青の実線が実験値、赤の点線が理論値である。

図3.26はR因子と各原子の最適位置からのずれの関係である。横軸の dz は最適位置からの表面垂直方向への変位であり、縦軸がR因子の値である。図3.26にはSi1、Si2、Ag1、Ag6の各原子を表面垂直方向に変位させた場合のR因子の変化を示した。原子の番号は図3.24に示し

た番号に対応している。なお対象の原子以外は最適位置に固定して計算を行った。どのグラフにおいても $dz=0$ においてR因子は最小となっており、これは表3.1に示した位置が、確かに最適位置であることを示すものである。

図3.27に4x4シリセンの最適構造のtop viewとside viewを示す。緑、青色の丸がSi原子、白、灰色の丸がAg原子をあらわしている。また表3.1は各原子の位置を誤差範囲も含めて示したものである。

以下、本研究で明らかとなった4x4シリセンの構造について述べる。まず4x4の単位胞中には18個のSi原子が含まれる。図3.27中で、緑で示したSi原子(Si1, Si2)は青で示したSi原子に比べて高い位置にある。また青で示したSi原子はほぼ同一の平面上にある。ここでシリセンの座屈の高さ(図3.25 side viewの ΔZ_{Si1} 、 ΔZ_{Si2})を表3.1から求めると、それぞれ0.77 Å, 0.74 Åである。図3.27中で、青で示した、同一平面上にあるSi同士の結合長は $d_1=2.31$ Å、 $d_2=2.29$ Åである。一方、異なる面上にあるSi同士(図3.25中で、青で示したSiと緑で示したSi同士)の結合長は $d_3=2.30$ Å、 $d_4=2.29$ Åである。4x4シリセンのSi-Siの結合長は2.29 Å~2.31 Åである。この値はSi=Si二重結合を含む有機分子において測定された、Si=Siの二重結合の上限に近い値であり[9]、バルクのダイヤモンド構造のSi-Siの結合長、2.35 Åよりも短い値であることがわかった。Si原子の配置とSi-Siの結合長から、Si原子はAg(111)上で座屈したハニカム構造をとっていると結論した。

次に基板のAg原子についてみていく。図3.27からAg原子は表面垂直方向に変位していることが分かる。まず1層目のAgについて述べる。図3.27で、緑で示したSi原子の下にある6個のAg原子(Ag1, Ag2)が、ほぼ同一平面上にある他の10個のAg原子に比べて高い位置にある。その変位の大きさ、 ΔZ_{Ag1} と ΔZ_{Ag2} はそれぞれ0.29 Å、0.31 Åである。

次に2層目のAg原子について述べる。2層目のAg原子も表面垂直方向に変位している。図3.27におけるAg6とAg7が変位しており、他のAg原子はほぼバルクの位置に存在する。その変位の大きさ、 ΔZ_{Ag3} と ΔZ_{Ag4} はそれぞれ0.21 Å、0.10 Åである。このAg原子の表面垂直方向への変位はシリセンと基板の強い相互作用を示唆している結果である。ここで図3.27に示した構造において、基板Ag原子をすべてバルク位置に固定した場合を考える。つまりAg原子の変位はないものとして、I-V曲線を計算し構造最適化を行う。計算と実験値の比較を図3.28に示す。青の実線が実験値、赤の点線が理論値である。このときのR因子は0.52であり、実験データを全く再現していない。例えば、(3/2,0)のスポットの理論I-V曲線では140 eV付近はピークになっているが、実験値ではディップになっている。これは基板Ag原子の変位が4x4シリセンの構造決定における鍵であることを意味する。

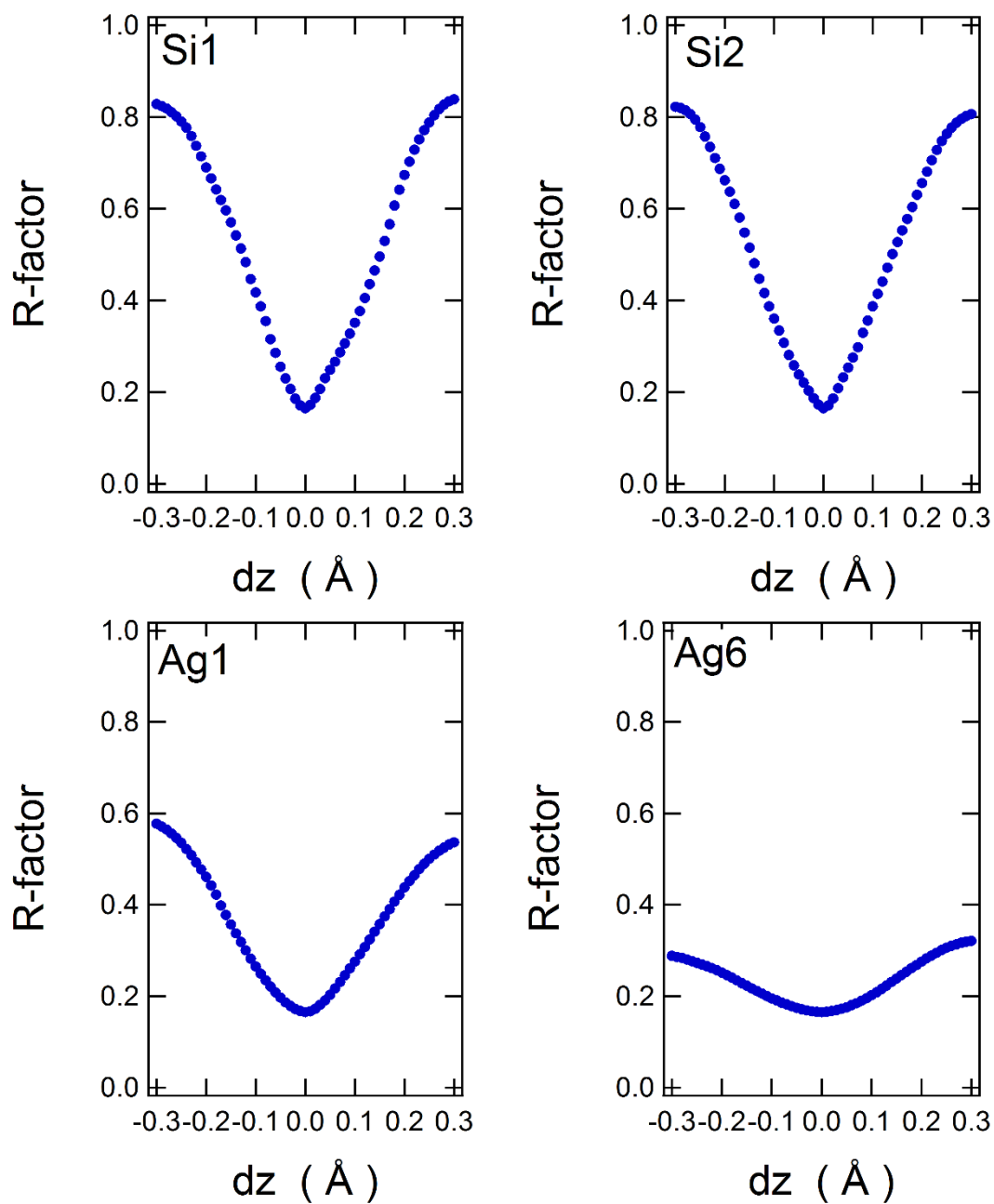


図3.26 R-factorと各原子の最適位置からのずれの関係

dz は最適位置からの表面垂直方向への変位であり、縦軸がR-factorある。原子の番号は図3.26に示した番号に対応している。

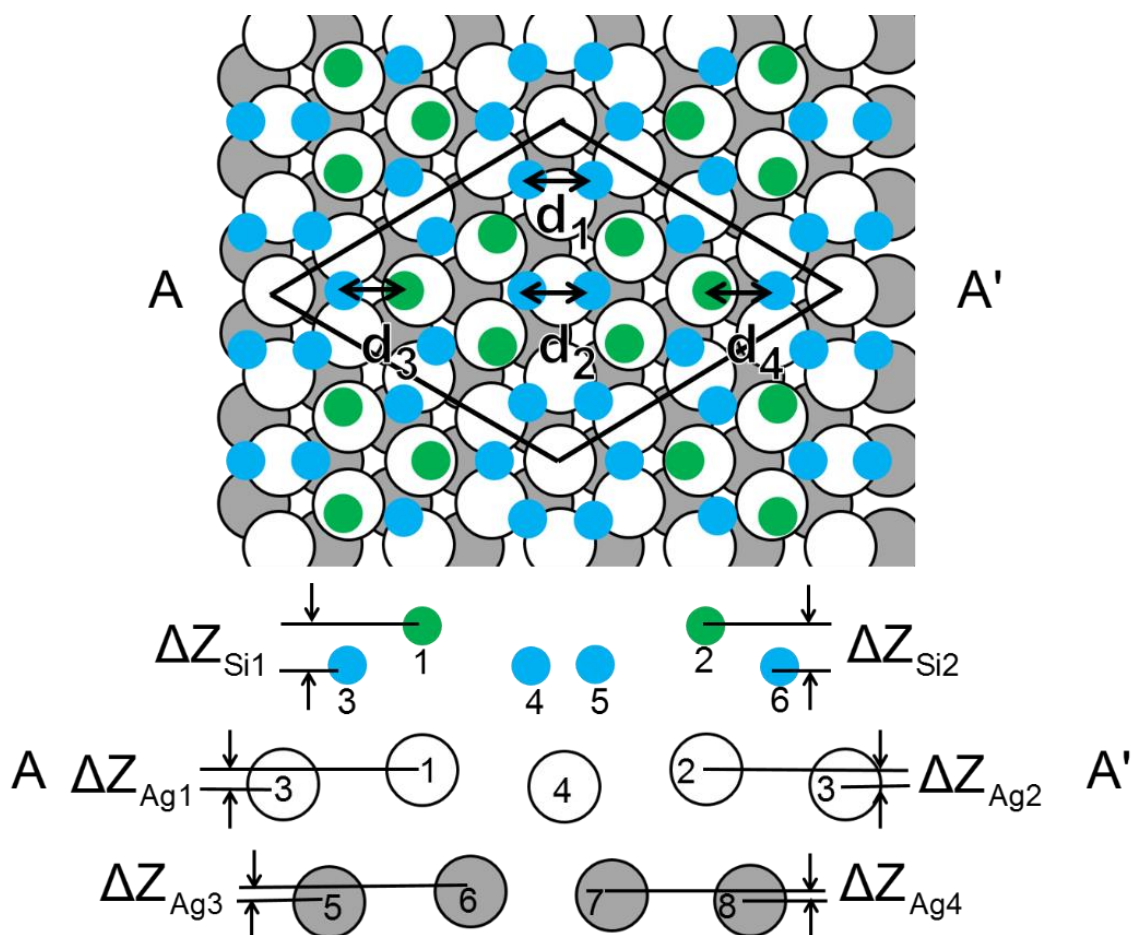


図3.27 4x4シリセン/Ag(111)の最適構造のtop viewとside view
赤、黄色がSi、白、灰色が銀原子をあらわす。Side viewはAA'で切った時のものである。

表3.1 LEEDおよびDFT計算により求められた4x4シリセンを構成する原子の位置
Atom No.は図3.27のside viewで示した各原子の番号に対応する。Ag原子のLateral displacementは図3.27でAA'の向きを正として測ったものである。また各原子のHeightは3層目のAgの面から測ったものである。

Atom No.	Lateral displacement (Å)		Height (Å)	
	LEED	DFT [17]	LEED	DFT [17]
Si1			7.67±0.02	7.60
Si2			7.66±0.02	7.59
Si3			6.90±0.03	6.86
Si4			6.91±0.03	6.84
Si5			6.88±0.03	6.83
Si6			6.92±0.02	6.86
Ag1	0.05±0.11	0.04	4.87±0.04	4.89
Ag2	-0.05±0.10	-0.03	4.89±0.04	4.86
Ag3			4.58±0.06	4.59
Ag4	-0.04±0.11	0.01	4.55±0.07	4.55
Ag5	0.03±0.13	0.00	2.30±0.07	2.26
Ag6			2.51±0.10	2.51
Ag7	-0.04±0.14	-0.03	2.43±0.08	2.38
Ag8	0.05±0.14	0.03	2.33±0.06	2.34

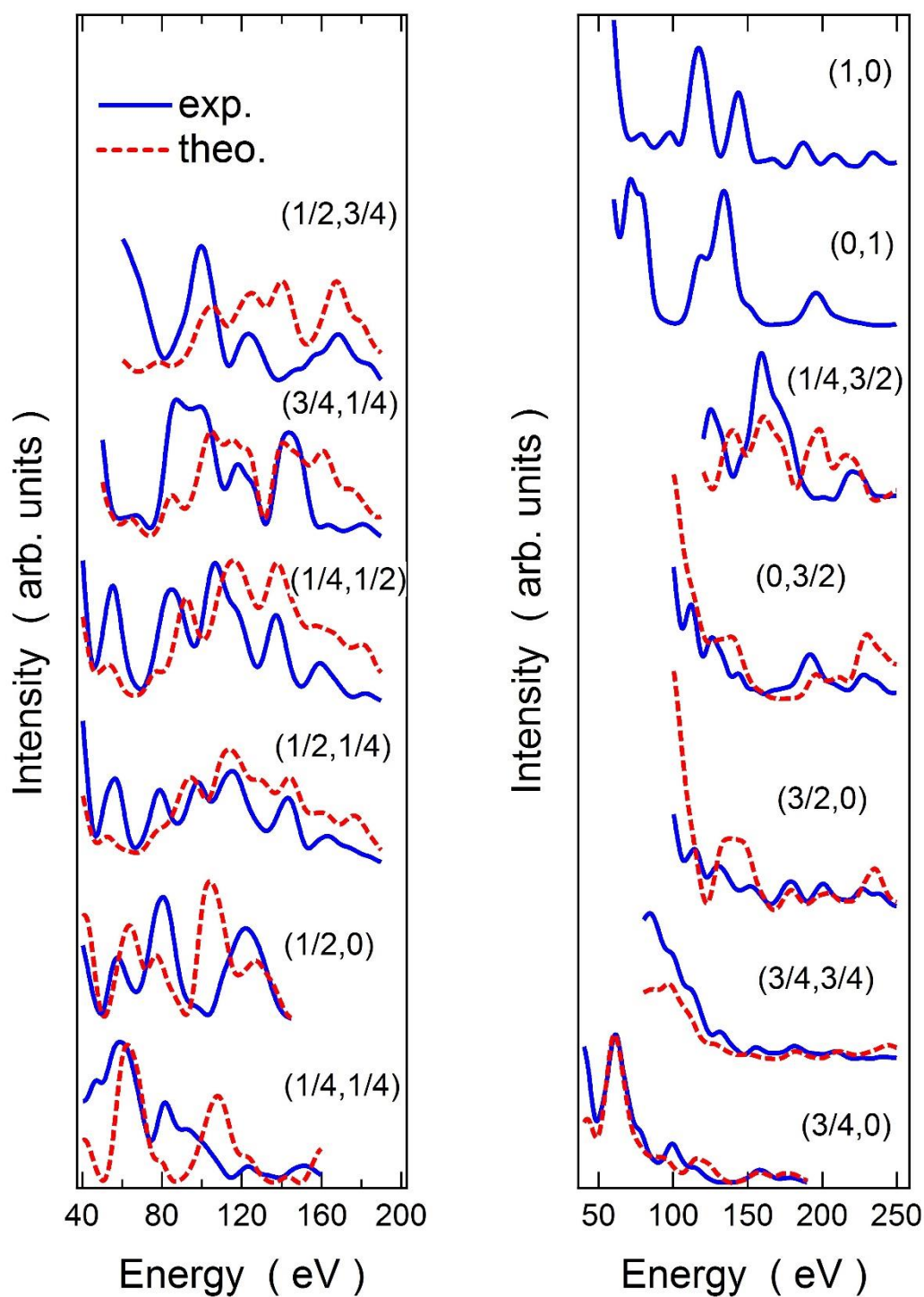


図3.28 Agをバルク位置に固定した場合のI-V曲線の比較
赤が実験、青が理論のI-V曲線をあらわす。

図 3.29 は 4×4 構造の STM 像である。STM 像と LEED で決定された構造の対応を考察する。LEED で決定された構造では、図 3.27 において緑色で示した Si 原子が最も高い位置にある。この 6 個の Si 原子が STM 像に明点としてあらわれているとすると、STM 像は LEED の解析結果で説明できる。表 3.1 には LEED で決定された原子の位置に加えて、DFT 計算によ

って求められた原子の位置も示している。両者は高い精度で一致していることが分かる。また DFT 計算によりシミュレートされた STM 像は実際の STM 像をよく再現する[2,3]。これらの結果から LEED、STM、DFT 計算が矛盾なく対応していることが分かった。また、Fukaya らは本研究とは独立に、全反射高速陽電子回折(TRHEPD)を用いて 4×4 シリセンの構造解析を行い、 4×4 構造は図 3.30 に示すような座屈したハニカム格子であると報告した[16]。本研究で決定した構造と同様に図 3.30 で、緑で示した Si が高い位置にある座屈したハニカム格子である。座屈の大きさ Δ は 0.83 \AA であり、本結果とほとんど一致している。なお、TRHEPD は非常に表面敏感な手法であるため、Fukaya らの解析では Ag 基板原子の変位は考慮されていない。Fukaya らは、低い位置にある青の Si と Ag 基板との高さの違い d を 2.14 \AA と報告した。この値は、図 3.27 で、青で示した Si と高い位置にある Ag 原子(Ag1、Ag2)との高さの違い(2.0 \AA)と、図 3.27 で、青で示した Si と低い位置にある Ag 原子(Ag3、Ag4)との高さの違い(2.3 \AA)の中間的な値となっている。

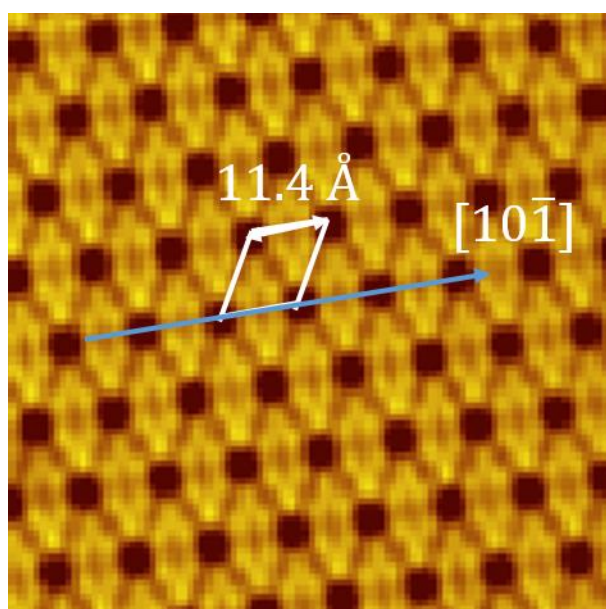


図 3.29 4×4 シリセンの STM 像

$I=0.2 \text{ nA}$, $V=0.5 \text{ V}$, $T=6 \text{ K}$, $8.8 \text{ nm}\times 8.8 \text{ nm}$ 。青の矢印は基板銀の原子列の方向をあらわす。

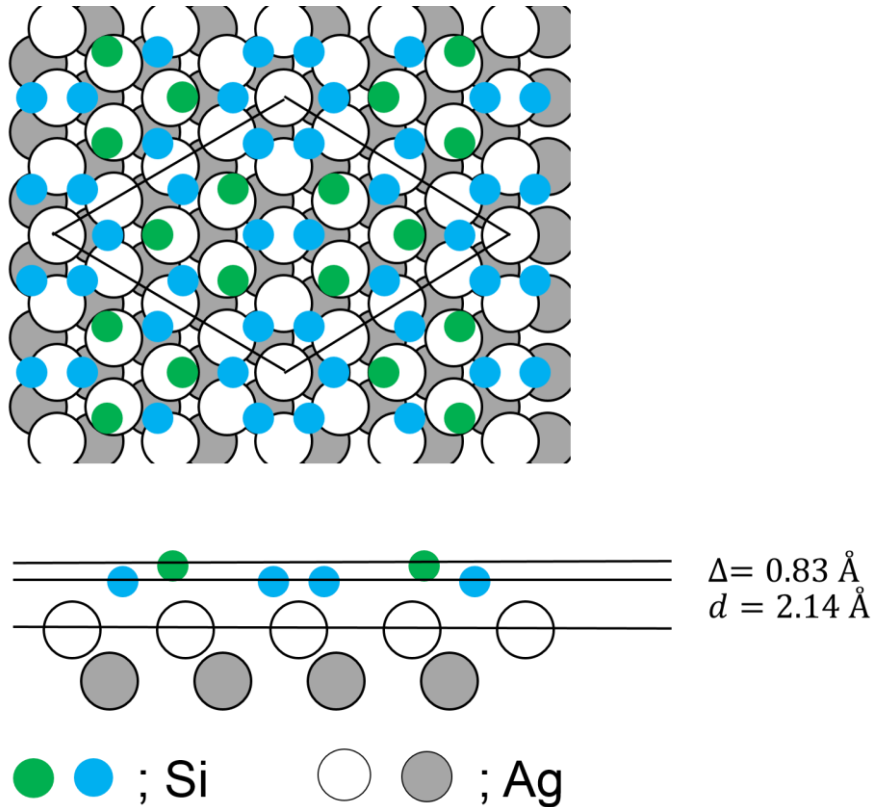


図 3.30 TRHEPD で決定された 4x4 シリセンの構造[16]

最後に 4x4 シリセンの電子状態について考察する。Lin らは、4x4 シリセンに垂直に磁場を印加してもランダウ準位はあらわれないことを報告した。また DFT 計算により 4x4 シリセンは Ag 基板との相互作用が強く Dirac 電子系にはなっていないことを示した[13]。本研究では 4x4 シリセンは Ag(111)表面上で座屈したハニカム構造をとること、基板の Ag 原子が表面垂直方向に大きく変位していることを明らかにした。これはシリセンと銀基板との間に相互作用があることを示す強い証拠であり、Lin らの結果を強く後押しする結果である。

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

3.3 節では $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相が多層構造をとることを明らかにした。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する結果である。多層構造の表面は基板から空間的に遠いこと、また、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造は基板と不整合な構造であることから $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造では基板との相互作用が弱いと考えられる。単層シリセンでは基板との相互作用が強くディラック系にならないことを前節で議論した。多層シリセンでは基板との相互作用が弱く、単層シリセンでは実現しなかったディラック電子系が現れる可能性がある。実際、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相表面には 2 次元の電子が存在することが報告されている。中国の Chen らは準粒子干渉により $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ シリセンが図 3.31 に示すような直線のバンド構造をもつことを報告した[17]。彼らはこれがディラック電子に由来すると報告した。Arafune らは Chen らよりもより広い波数のレンジで

バンド構造を調べ、Chen らとは相反する結果を示した。彼らは、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ シリセンは図 3.32 に示すようなパラボラバンドを持つと報告した[18]。

See Ref. [17] Fig. 4
DOI: 10.1103/PhysRevLett109.056804

図 3.31 a; $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の STS スペクトル b; $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の STM 像 c-e; 各エネルギーにおける準粒子干渉パターン f; $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ のバンド分散[17]

b-e のスキャンエリアは $40 \text{ nm} \times 40 \text{ nm}$ である。

See Ref. [18] Fig. 1
DOI: 10.1103/PhysRevLett110.229701

図 3.32 (a) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の STM 像 (b) 準粒子干渉パターン (c) 干渉パターンのフーリエ変換 (d) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ のバンド分散[18]

(a),(b)のスキャンエリアは $28.4 \text{ nm} \times 28.4 \text{ nm}$ 、サンプルバイアスは 350 mV である。(d)の黒線が Chen らのデータ、青線が Arafune らのデータである。

このように $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相は 2 次元電子を持つことから注目されているがその構造に関しては論文間で意見が異なり確立していない。図 3.33 は提案されている構造モデルである。赤、青、黄色が Si 原子、灰色が Ag 原子をあらわす。ハニカム格子が積層した多層シリセンモデルが提案されている[19]。多層シリセンモデルでは AA、AB、ABC、ABAC、AABB スタッキングなど重なり方にバリエーションがある。図 3.33 には AB stacking モデルを示した。Camal らはどのスタッキングにおいても安定に存在できることを第一原理計算により示している[19]。Cahangirov らは単層シリセンと Si 原子との反応をシミュレーションしダンベルシリセンと呼ばれるモデルを提案している[20]。図 3.33 で、青で示した Si が同一平面にあり、黄色の Si が高い位置にある。赤の Si が黄色の Si の真下にありダンベル様の構造となっている。彼らは単位胞内に 1 つのダンベル構造をもつトリゴナルダンベルシリセン、2 つのダンベル構造を持つハニカムダンベルシリセン、3 つのダンベル構造をもつフルダンベルシリセンを提案している。一方で、白井らは Si(111)上の Ag 薄膜の上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相について LEED 動力学理論を用いた構造解析を行い、既知の物質である、Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成 ($\sqrt{3} \times \sqrt{3} \text{Ag/Si(111)}$) が実験データを再現することを示した[21]。

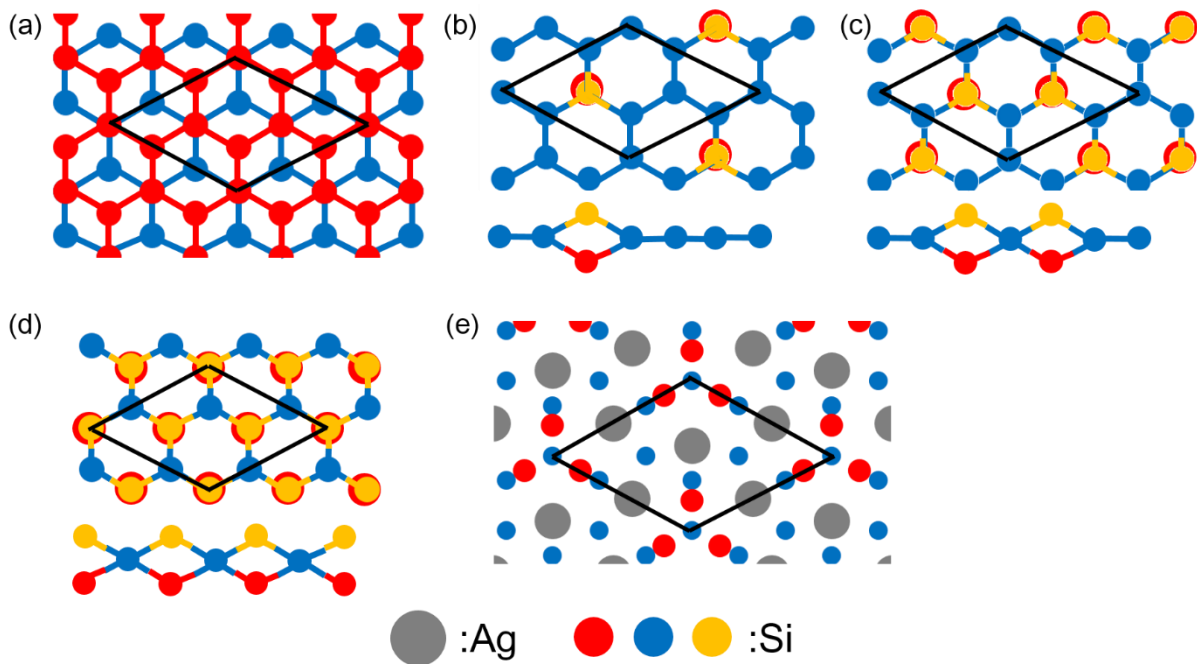


図 3.30 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造として提案されているモデル
 ダンベルシリセンモデルには **side view** も併せて示した。

これまでの研究から以下の疑問が浮かぶ。

- (1) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相はハニカム格子をベースとする構造か、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111) か？
- (2) Ag(111) 単結晶上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相と Si(111) 上の Ag 薄膜上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相とで構造に違いがあるか？

これらを解決するために、本研究では Ag(111) 単結晶上に作製した $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 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。

LEED 解析結果

まず、LEED の解析結果を示す。実験は 4×4 相の構造解析の場合と同様に図 3.31 に示す $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の LEED スポット強度を 1 eV きざみでプロットし I-V 曲線を得た。蒸着時の基板温度は 520 K である。蒸着時間、T=4 と T=6 の試料を用意し、I-V 曲線を測定した。蒸着時間 T の定義は 3.3.2 に示した通りである。I-V 曲線は蒸着量にはよらず、十分な膜厚ができていると判断した。本研究では 6 つの回折スポットについて I-V 曲線を測定し、トータルエネルギーレンジは 950 eV である。これを、動力学理論を用いて解析することで構造を決定した。LEED 測定は 90 K の低温で行った。

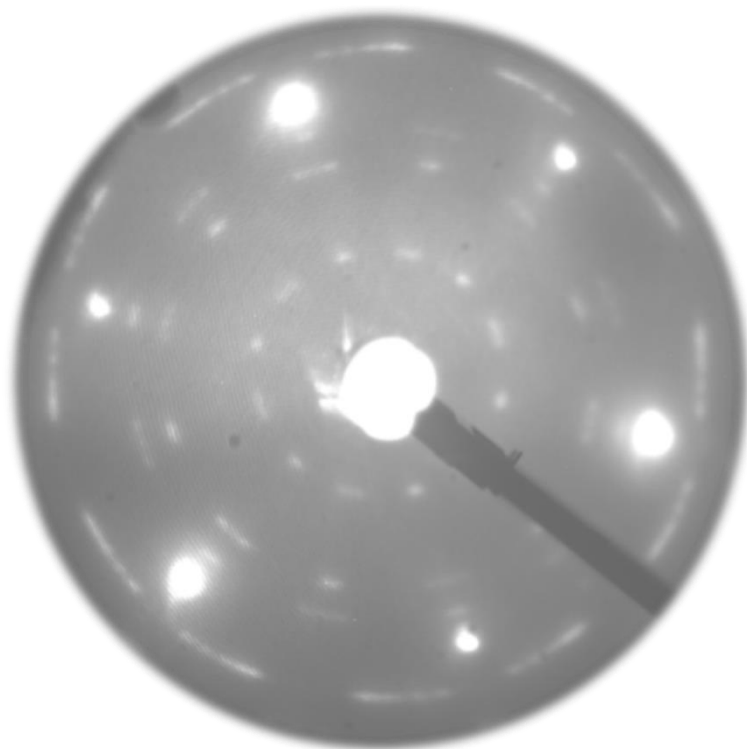
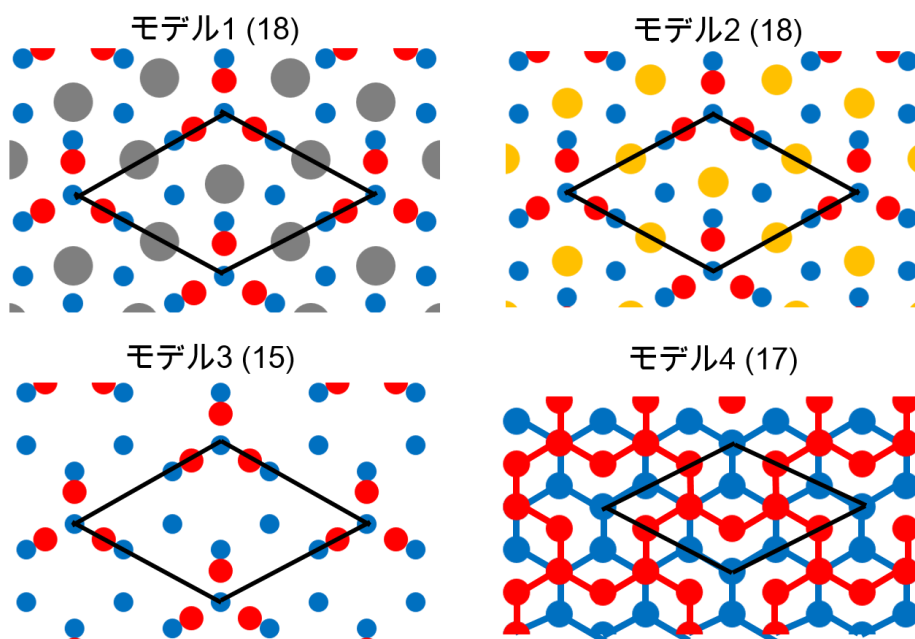


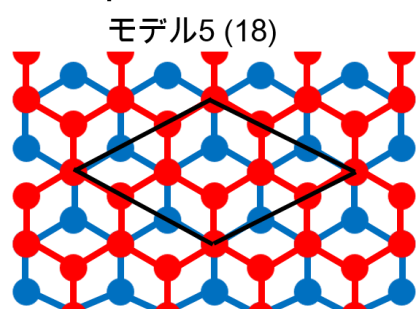
図 3.31 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の LEED パターン
入射電子のエネルギーは 140 eV である。

図 3.32 は LEED I-V 曲線の解析に用いた参照構造である。灰色が Ag 原子、赤、青、黄色が Si 原子をあらわす。これらの参照構造を 3 つのグループに分けた。グループ(I)はダイヤモンド構造をベースとするモデルである。モデル 1 は白井らにより提案されている $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111) モデルである[21]。モデル 2 はモデル 1 の Ag を Si に置換したモデル($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Si/Si(111) モデル)、モデル 3 は Ag を取り去ったモデル(Si トリマーモデル)である。これらは I-V 曲線が最表面の原子の種類にどれくらい敏感かを調べるために用意した。また $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の格子定数(6.6 Å)は Si(111) の $\sqrt{3}$ 倍周期(6.6 Å)と一致しているので Si(111) の $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成も解の候補である。モデル 4 がその構造である[22]。単位胞内で最表面の Si 原子が 1 個抜けており Vacancy model と呼ばれている。グループ(II)はハニカム格子が積層したモデルである。図 3.35 には AB stacking で積層したモデルを示した。本研究では AA, AB, ABC, ABAC, AABB stacking モデルについて構造最適化を行った。動力学計算では、ハニカム格子を 5 層積層し、第 1 層から第 3 層までの 18 個の Si 原子の位置を最適化した。構造パラメータの初期値は Camal らによって報告されている DFT 計算の結果を用いた[19]。グループ(III)は Cahangirov により提案されているダンベルシリセンモデルである[20]。本研究では単位胞内に 1 個のダンベル構造をもつトリゴナルダンベルシリセンモデル(モデル 6)、2 個のダンベル構造をもつハニカムダンベルシリセン(モデル 7)、3 個のダンベル構造をもつフルダンベルシリセン(モデル 8)を構造最適化した。

Group I ダイヤモンド構造を基にするモデル



Group II ハニカム格子が積層したモデル



Group III ダンベルシリセンモデル

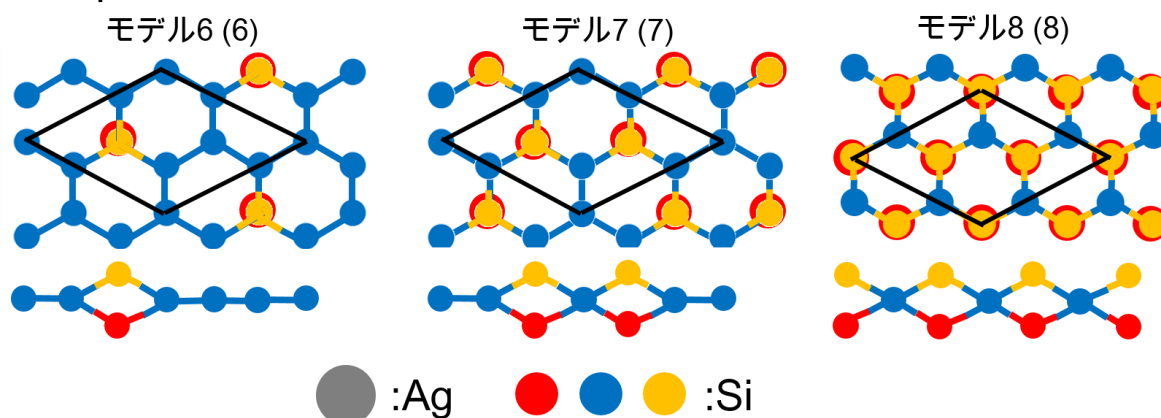


図 3.32 解析に用いた参照構造

カッコ内の数字は最適化した原子の数をあらわす。ダンベルシリセンモデルには **side view** も併せて示した。

表 3.2 は各構造において原子位置と原子のデバイ温度を最適化した時の **R** 因子の値である。

$\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ は $R=0.14$ であり、実験データを良く再現した。この Ag を Si に置換すると $R=0.28$ となり実験データを再現しているとは言えない。この結果は最表面の元素が Ag であることを強く示す結果である。また、グループ II のハニカム格子を積層した構造では AA stacking の R 因子が最も小さいが、その値は 0.29 であり実験データを再現しているとは言えない。また、グループ III のダンベルシリセンモデルは最も R 因子が小さい TDS モデルも $R=0.58$ であり実験データを再現していない。図 3.33 は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ 、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Si/Si}(111)$ 、AA stacking モデル、TDS モデルについてシミュレーションした I-V 曲線と実験値との比較である。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ モデルはすべての I-V 曲線が実験値と一致している。しかし、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Si/Si}(111)$ では $(1/2, 1/2)$ スポットの I-V 曲線の 120 eV 付近のディップがシミュレーションではピークになっている。また、AA stacking モデルでは、 $(3/2, 0)$ の I-V 曲線の 190 eV 付近のディップがシミュレーションではピークになっている。TDS モデルでは、 $(3/4, 0)$ スポットの I-V 曲線の 80 eV 付近のディップがシミュレーションではピークになっている。ゆえに、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ モデルが実験データを再現する唯一のモデルである。

表 3.2 各構造を最適化した時の R 因子の値

モデル	R 因子
グループ I; ダイヤモンド構造を基にするモデル	
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$	0.14 ± 0.03
$\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Si/Si}(111)$	0.28 ± 0.06
Si trimer	0.33 ± 0.07
Vacancy	0.40 ± 0.08
グループ II; ハニカム格子を積層した構造	
AA stacking	0.29 ± 0.06
AB stacking	0.42 ± 0.09
ABC stacking	0.32 ± 0.07
AABB stacking	0.59 ± 0.12
ABAC stacking	0.56 ± 0.11
グループ III; ダンベルシリセン	
TDS	0.58 ± 0.12
HDS	0.67 ± 0.14
FDS	0.67 ± 0.14

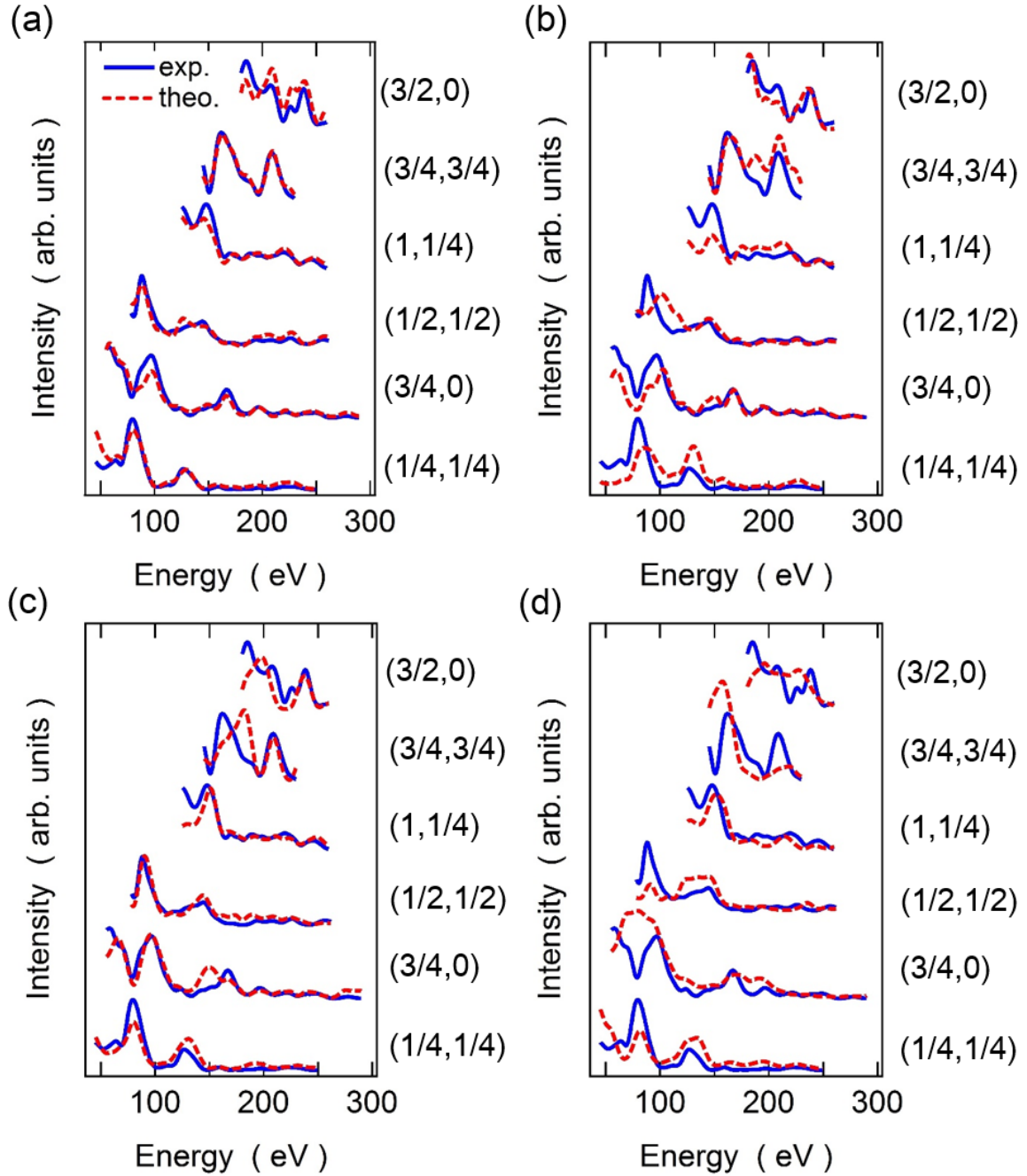


図 3.33 実験 I-V 曲線とシミュレーションした I-V 曲線の比較

(a) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111)と実験値の比較。(b) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Si/Si(111)と実験値の比較。(c) AA stacking モデルと実験値の比較。(d) TDS モデルと実験値の比較。青が実験、赤が理論値をあらわす。

以下、決定された、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の詳細な構造について述べる。図 3.34 は最適化された $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の top view と side view である。灰色が Ag 原子をあらわす。赤、青、緑、白が Si 原子をあらわす。また、最適化したデバイ温度 T_D (K)も示してある。本研究では Ag 原子と赤で示した Si トリマー、青、緑で示した Si 原子の位置を最適化し、白で示した Si はバルクのダイヤモンド構造の値に固定した。最表面の元素は Ag である。その下に赤で示した Si トリマーがあり、その

下の Si はダイヤモンド構造と同じである。これは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ と同様な構造である。表 3.3 には図 3.37 で示した構造パラメータの最適値を示した。また、白井らによって報告された Si(111)上の Ag 薄膜上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の構造パラメータ[21]、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ において報告されている構造パラメータ[23-25]も併せて示した。ここで、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ は温度に応じて Honeycomb chain triangle (HCT)構造と inequivalent triangle (IET)構造をとることが知られている[24]。よって表 3.3 には双方の構造パラメータを示した。HCT は図 3.34 の銀原子間の距離 L_1 , L_2 が等しく、 $\theta = 0.0^\circ$ であり C_{3v} 対称性を持つ。IET は L_2 の方が L_1 より長く、 $\theta = 6^\circ$ であり、 C_3 対称性をもつ構造である。Ag 単結晶上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造において、最表面の銀原子間の距離は $2.89 < L_1 < 3.46 \text{ \AA}$ および、 $3.29 < L_2 < 4.05 \text{ \AA}$ である。また、Si トリマーとダイヤモンド Si(111)の $[11\bar{2}]$ 方向のなす角 θ は $3.4 \pm 5.0^\circ$ である。最表面の Ag 原子と Si トリマーとの高さの違い ΔZ_1 は $0.79 \pm 0.06 \text{ \AA}$ であり、Ag 薄膜上の結果($0.73 \pm 0.05 \text{ \AA}$)と誤差の範囲内で一致している。また、Si トリマーと青で示した Si との高さの違い ΔZ_2 は、 $2.29 \pm 0.07 \text{ \AA}$ であり、この値も Ag 薄膜上の結果と誤差の範囲内で一致している。また、 $\Delta Z_3, \Delta Z_4, \Delta Z_5, \Delta Z_6$ の値も Ag 薄膜上の結果と誤差の範囲内で一致した。さらに、本研究で決定した構造パラメータは $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ における構造パラメータとも一致した。この結果は、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造は Ag 単結晶上でも Ag 薄膜上でも変わらず $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ と同一のものであることを意味している。

本研究で、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si}(111)$ と同一とわかったが、LEED の結果からこれが HCT 構造か IET 構造かを判別することはできなかった。図 3.35(a)は $L_2 - L_1$ と R 因子の関係、図 3.35(b)は θ と R 因子の関係を示したグラフである。図 3.35(a)で、 $L_2 - L_1$ の最適値は 0.70 \AA でその R 因子は 0.142 である。しかし、 $L_2 - L_1 = 0.0 \text{ \AA}$ で R 因子は極小値をとり、その R 因子は 0.145 である。R 因子の誤差が 0.03 であることから、R 因子の差 $0.145 - 0.142 = 0.003$ は有意な差ではない。Si トリマーとダイヤモンド Si(111)の $[11\bar{2}]$ 方向のなす角 θ の最適値は 3.4° である。しかし、 $\theta = 0.0^\circ$ において $R = 0.157$ であり、R 因子の差 $0.157 - 0.142 = 0.015$ は有意な差とは言えない。

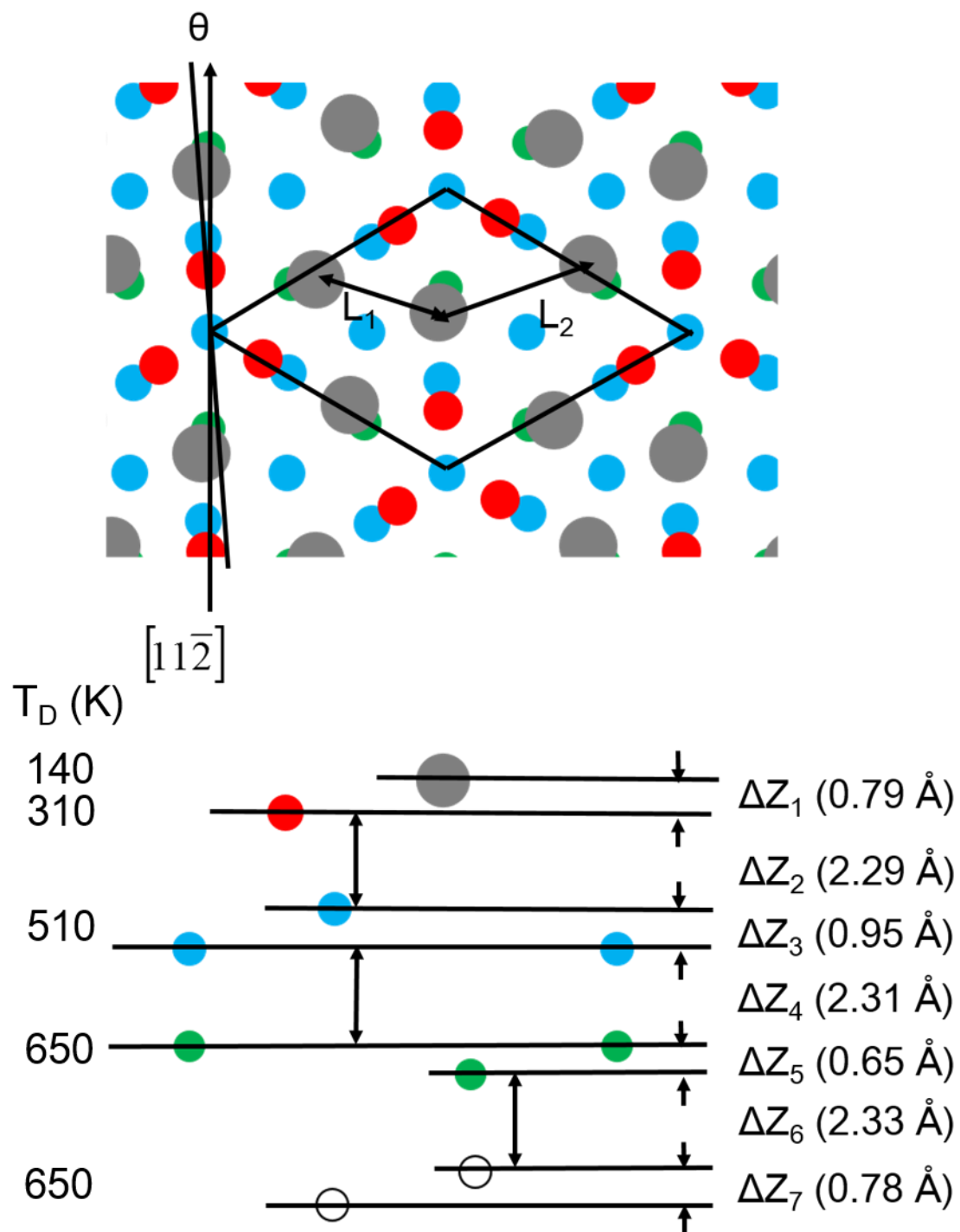


図 3.34 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の最適構造

灰色が Ag 原子をあらわす。赤、青、緑、白丸が Si 原子をあらわす。

表 3.3 Ag(111)単結晶上 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造パラメータ、Si(111)上 Ag 薄膜上の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相の構造パラメータ、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111)の構造パラメータの比較

イ：白井らの論文では言及されていない。

ロ：バルクのダイヤモンド構造の値に固定されている。

	$(4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3})$		Si(111)($\sqrt{3} \times \sqrt{3}$)-Ag	
	On Ag(111) (本研究)	On Ag thin film on Si(111) [21]	HCT model [23]	IET model [24,25]
L_1	$2.89 < L_1 < 3.46 \text{ \AA}$	イ	3.43 \AA	3.02 \AA [24], 2.97 \AA [25]
L_2	$3.29 < L_2 < 4.05 \text{ \AA}$	イ	3.43 \AA	3.87 \AA [24], 3.92 \AA [25]
θ	$3.4 \pm 5.0^\circ$	$3.1 \pm 4.1^\circ$	0°	5.1° [24], 5.7° [25]
ΔZ_1	$0.79 \pm 0.06 \text{ \AA}$	$0.73 \pm 0.05 \text{ \AA}$	0.80 \AA	0.74 \AA [25]
ΔZ_2	$2.29 \pm 0.07 \text{ \AA}$	$2.30 \pm 0.04 \text{ \AA}$	2.31 \AA	ロ
ΔZ_3	$0.95 \pm 0.11 \text{ \AA}$	$1.01 \pm 0.12 \text{ \AA}$	ロ	ロ
ΔZ_4	$2.31 \pm 0.21 \text{ \AA}$	$1.99 \pm 0.12 \text{ \AA}$	ロ	ロ
ΔZ_5	$0.65 \pm 0.13 \text{ \AA}$	$0.67 \pm 0.06 \text{ \AA}$	ロ	ロ
ΔZ_6	$2.33 \pm 0.07 \text{ \AA}$	$2.36 \pm 0.06 \text{ \AA}$	ロ	ロ

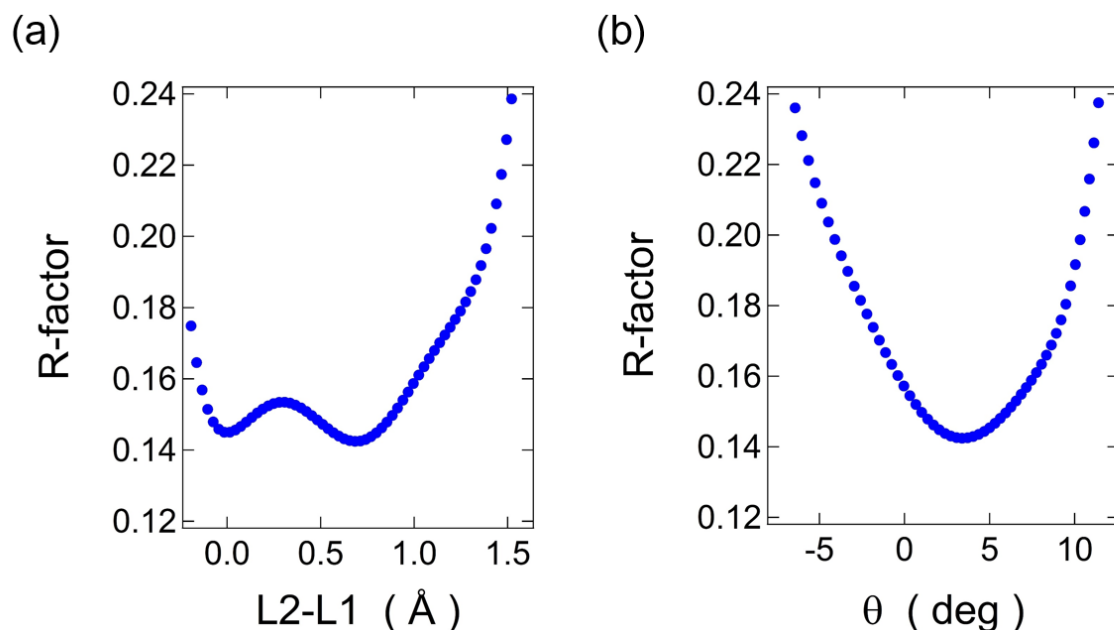


図 3.35 (a) R 因子と $L_2 - L_1$ の関係。(b) R 因子と θ の関係。

STM 測定結果

STM 観察の結果を示す。STM 観察は電解研磨したタングステンチップを用いて 6 K の極低温で行った。図 3.36 は LEED I-V 曲線と同じ蒸着条件で作製したサンプルの STM 像である。高い質で大面積の多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)が観察されている。Mannix らは、サンプルバイアス-1.0 V に

おける、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の STM 像は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ のサンプルバイアス-1.0 V での STM 像によく似ていることを指摘している[26]。本研究では、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の STM 像を、サンプルバイアスを変化させて測定した。図 3.37(a)はサンプルバイアス-1.0V での STM 像である。像はハニカム格子状に見える。図 3.37(b)は+1.0V での STM 像である。像は三角格子状に見える。図 3.38 には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ 構造におけるサンプルバイアス-1.0 V と+1.0 V での STM 測定結果[27]を示している。 Si(111) 上の $\sqrt{3}\text{Ag}$ でも-1.0V ではハニカム状にみえ、+1.0V では三角格子状にみえ、同じサンプルバイアス依存性を示す。また図 3.39(a)は+1.0V でとった少し広い範囲の $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の STM 像であり、ドメインバウンダリーが見えている。非常によく似たドメインバウンダリーが図 3.39(b)に示すように $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ でも観察されている。この結果は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ が同一の構造であることを強く示しており LEED の結果とも矛盾しない。なお、本研究では蒸着条件を変えて $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の STM 観察を行っている。蒸着時間は $T=1\sim5$ とした。 T は 3.3.2 で定義した規格化された時間である。蒸着速度は 1 単位時間($T=1$)=10 min から 1 単位時間($T=1$)=270 min まで変化させた。 Si 蒸着時の基板温度は 520~570 K とした。STM 像のサンプルバイアス依存性は蒸着条件によらず、図 3.39 に示したドメインバウンダリーも観測された。この結果は、蒸着条件を変えても $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造は $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ が同一の構造であることを示している。

研究業績[4] Fig. 6(b), (c)参照
DOI: 10.1016/j.susc.2016.03.029

図 3.36 多層構造を成長させたサンプルの広範囲の STM 像
+1.0V, 20 pA, 91 nm x 91 nm

研究業績[4] Fig. 6(a)参照
DOI: 10.1016/j.susc.2016.03.029

図 3.37 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の STM 像

(a) -1.0V, 20 pA, 5.9 nm x 5.9 nm (b) +1.0V, 20 pA, 5.9 nm x 5.9 nm

See Ref. [27] Fig. 2(b), (j)
DOI: 10.1016/S0039-6028(99)00856-0

図 3.38 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111)構造の STM 像[27]

(a) -1.0V, 180 pA, 2.4 nm x 2.4 nm (b) +1.0V, 300 pA, 2.1 nm x 2.1 nm

(a) 研究業績[4] Fig. 6(d)参照
DOI: 10.1016/j.susc.2016.03.029

(b) See Ref. [27] Fig. 5(b)
DOI: 10.1016/S0039-6028(99)00856-0

図 3.39 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111)構造にみられるドメインバウンダリー
(a) $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造の STM 像、+1.0V, 20 pA, 14 nm x 14 nm. (b) $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111)構造の STM 像、+1.0V, 500 pA, 24 nm x 24 nm [27].

EELS 測定結果

多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)の LEED I-V 曲線の解析では、既知の構造である、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ 構造が LEED I-V 曲線を再現し、ハニカム格子を積層した構造やハニカム格子をベースとするモデルは実験データを再現しないことを示した。 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ 構造では図 3.40 に示すように、EELS スペクトルに表面プラズモンの励起に由来するピークが現れることが知られている[28]。多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ 構造と同一ならば、多層構造を成長させた Ag(111)単結晶の EELS スペクトルにもプラズモンの励起が現れるはずである。そこで本研究では、多層構造を成長させたサンプルの EELS 測定を行い、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ 構造で報告されている結果[28]と比較することで、LEED で得られた結果を検証した。EELS 測定は室温で行った。入射電子エネルギーは 5.6 eV として実験を行った。また、弾性散乱ピークの半値幅は 10 meV である。スペクトルは -10 meV から 400 meV までを 1 meV きざみで測定し、1 点当りの測定時間 Dwell は 1.0 秒である。スペクトルは 10 回測定し平均化した。入射角は 60° とした。出射角を 60° から 65° まで変化させて、スペクトルを測定した。各スペクトルのピーク位置を、

$$q_{\parallel} = \sqrt{\frac{2mE}{\hbar^2}} |\sin \theta_{in} - \sin \theta_{out}|$$

で計算される波数 q_{\parallel} の関数としてプロットし、ピークの分散を測定した。分散関係の測定方向は、Ag(111)のブリルアンゾーンの ΓM 方向である。 θ_{in} は電子の入射角で本研究では 60° である。 θ_{out} は電子の出射角である。 m は電子の質量であり、 E は入射電子のエネルギーであり、本研究では $E=5.6$ eV である。

図 3.41 は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造を成長させた Ag(111)単結晶の EELS スペクトルである。出射角 θ_{out} が入射角($\theta_{in} = 60^\circ$)と等しい($k=0$)とき(on-specular)、弾性散乱以外のピークは観測されなかった。 θ_{out} を 60° からずらす (off-specular)と弾性散乱以外のピークが出現した。このピークは弾性散乱ピークの半値幅(10 meV)に比べて半値幅が大きいブロードなピークである。図 3.42 は Ag(111)清浄面の EELS スペクトルであるが、on-specular でも、off-specular でも弾性散乱以外のピークは観測されなかった。また、Ag(111)清浄面の EELS スペクトルにおいて、プラズモンの励起に由来するピークは、たとえば、 $q_{\parallel} = 0.0160 \text{ \AA}^{-1}$ では 3880 meV の位置に現れることが報告されている[29]。 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造を成長させた Ag(111)単結晶の EELS スペクトルにおいて観測されたブロードなピークは $q_{\parallel} = 0.021 \text{ \AA}^{-1}$ で 110 meV 付近に現れており、Ag(111)のプラズモン励起に由来するピーク位置とは全く異なる位置である。よって、このブロードなピークは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造由来であると考えられる。本研究では、ローレンチアンを用いた曲線当てはめを行いピーク位置と半値幅を推定した。ピークの分散関係を図 3.43 に、半値幅と q_{\parallel} の関係を図 3.44 に示した。このピークの分散は q_{\parallel} に対して急峻な傾きを持つ。また、 q_{\parallel} が増加すると半値幅も増加する。これらの特徴から、観測されたブロードなピークはプラズモン励起に由来すると考えられる。また、図 3.43 には $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ の表面プラズモンの分散も示した。両者はほぼ一致した。表面プラズモンの分散は q_{\parallel} が小さいときは、

$$E = \sqrt{Aq_{||} + Bq_{||}^2} \dots (3.1)$$

と書けることが知られている[30]。図 3.43 の分散関係から、最小二乗法[31]を用いて **A, B** の値を推定したところ、 $A=(4.5\pm1.0)\times10^5 \text{ \AA}\cdot\text{meV}^2$, $B=(7.0\pm2.0)\times10^6 \text{ \AA}^2\cdot\text{meV}^2$ となった。これは、 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ における値($A=5.3\times10^5 \text{ \AA}\cdot\text{meV}^2$, $B=8.7\times10^6 \text{ \AA}^2\cdot\text{meV}^2$)と誤差の範囲内で一致している。この結果は多層構造と $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ が同一であることを示す結果であり、LEED の結果と矛盾しない。

See Ref. [28] Fig. 3
DOI: 10.1016/S0039-6028(01)01282-1

図 3.40 $\sqrt{3} \times \sqrt{3}\text{Ag/Si(111)}$ 構造の EELS スペクトル[28]

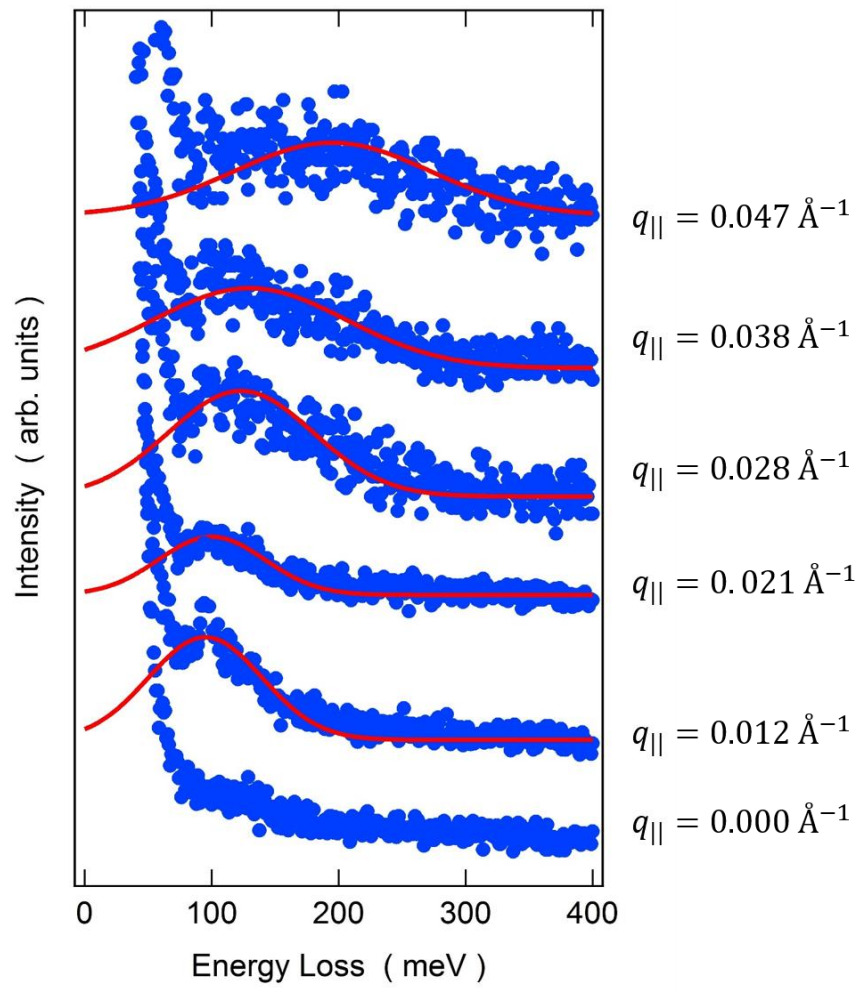


図 3.41 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造を成長させた Ag(111)の EELS スペクトル
 青の点が実験データ、赤の実線は曲線当てはめの結果をあらわす。

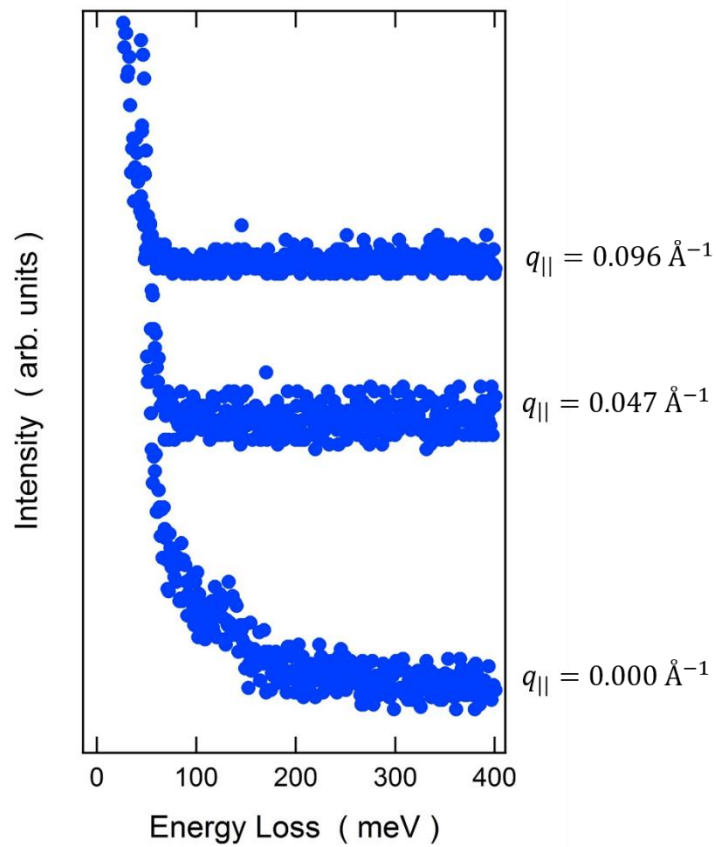


図 3.42 Ag(111)清浄表面の EELS スペクトル

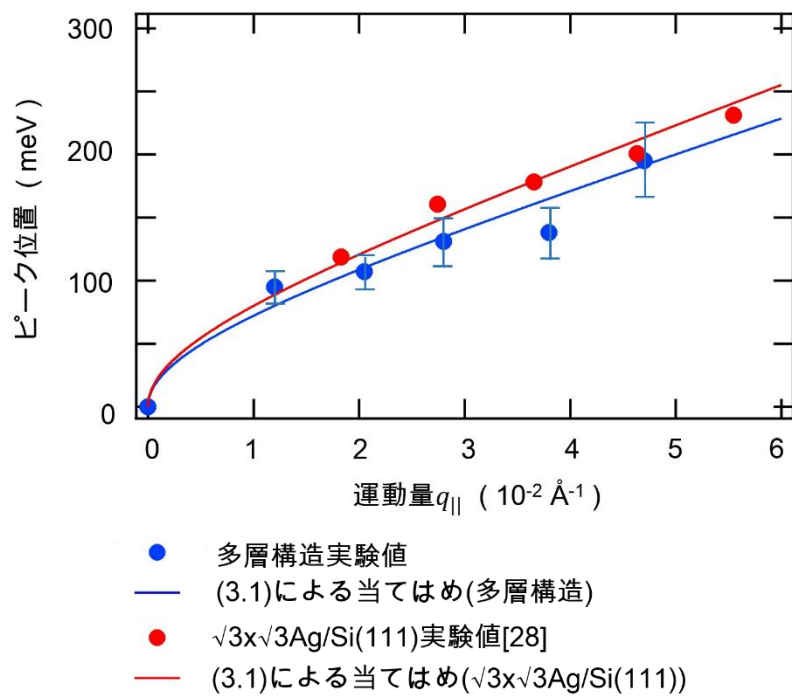


図 3.43 ピークの分散関係

青の点が多層構造、赤の点が $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ Ag/Si(111)構造のプラズモンの分散をあらわす。

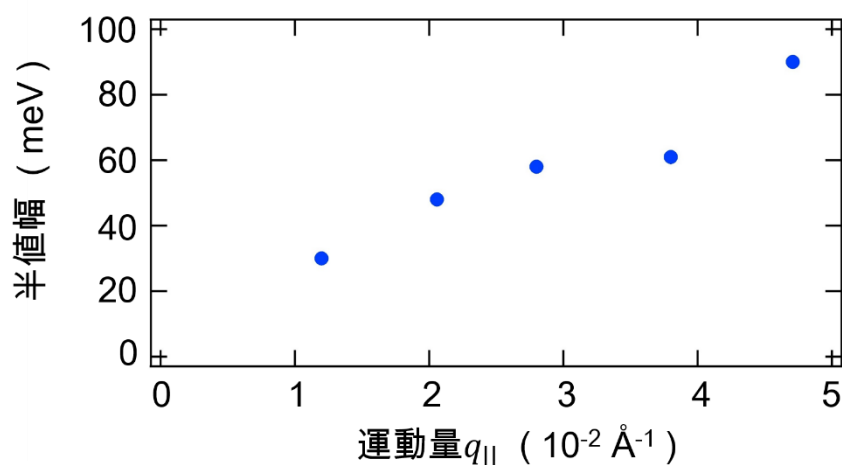


図 3.44 運動量 $q_{||}$ とピークの半値幅の関係

本研究では多層構造は既知の物質である Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成と同一であると結論した。Lin らは準安定原子電子分光(MAES)を用いて電子状態の観点から多層構造の構造を議論している[32]。Lin らは、図 3.45(a)に示すように、多層構造を成長させた Ag(111)の MAES スペクトルと Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成の MAES スペクトルが良く似ていることを示している。3.3.2 で示したように多層構造を成長させたサンプルでは銀清浄表面が露出している。つまり、多層構造が成長したサンプルから得られるスペクトルは多層構造からの信号と銀清浄表面からの信号の和になっている。このことを考慮して、Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成の MAES スペクトルと銀清浄表面の MAES スペクトルの和をとったものが図 3.45(b)の灰色の曲線である。これは多層構造が成長した Ag(111)の MAES スペクトル(図 3.45(b)の赤色の曲線)にほとんど一致する。この結果は、多層構造は Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成と同一であることを意味しており、本研究の結果を強く後押しするものである。

See Ref. [32] Fig. 2
DOI: 10.1021/acs.jpcc.6b00717

図 3.45 多層構造と Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成の MAES スペクトルの比較[32]
(a) 赤線が多層構造を成長させた Ag(111)、青線が Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成、緑線が Ag(111)清浄表面の MAES スペクトル。(b) 赤線が多層構造を成長させた Ag(111) の MAES スペクトル、灰色線が Ag(111)清浄表面と Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}R30^\circ$ 再構成の MAES スペクトルの和である。

3.6 第3章まとめ

本研究では、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。Ag 上のシリセンは成長条件に応じて、 4×4 , $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$, $\sqrt{19}\times\sqrt{19}R23.4^\circ$, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$, $3.5\times 3.5R26^\circ$, $4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$ の超構造をとることを見出した。また、STM 観察により、 4×4 , $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$ が単層であるのに対し、 $4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$ 相は多層構造であることもわかった。

これら超構造のうち単相で得られる、 4×4 および $4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$ の詳細な構造を、LEED を用いて決定した。 4×4 構造は Si が表面垂直方向に変位した座屈したハニカム格子であることが分かった。また、基板の Ag 原子が表面垂直方向に大きく変位していることも明らかにした。これは、基板とシリセンの間の強い相互作用を示唆しており、 4×4 相は Dirac 電子系ではないという主張[13]を強く後押しする。

多層構造($4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$)の LEED I-V 曲線は、既知の物質である、Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ 再構成によって再現された。一方で、ハニカム格子を積層した構造やハニカム格子を基にした構造はいずれも実験データを再現しなかった。また、STM 観察結果や EELS スペクトルも Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ 再構成の測定結果と一致した。以上から、多層構造($4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$)はハニカム格子が積層したものではなく、既知の物質である、Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$ 再構成と同一であると結論した。

第3章参考文献

- [1] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, Appl. Phys. Lett. **97**, 223109 (2010).
- [2] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Appl. Phys. Exp. **5**, 045802 (2012).
- [3] P. Vogt, P. D. 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] H. Jamgotchian, Y. Colignon, N. Hamzaoui, B. Ealet, J. Y. Hoarau, B. Aufray, and J. P. Bib rian, J. Phys. Condens. Matter, **24**, 172001 (2012).
- [5] A. Resta, T. Leoni, C. Barth, A. Ranguis, C. Becker, T. Bruhn, P. Vogt, and G. Le Lay, Sci. Rep. **3**, 2399 (2013).
- [6] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, Nano Lett. **12**, 3507 (2012).
- [7] M. A. Van Hove, W. Mortiz, H. Over, P. J. Rous, A. Wander, A. Barbieri, N. Materer, U. Starke, and G. A. Somorjai, Surf. Sci. Rep. **19**, 191 (1993).
- [8] J. B. Pendry, J. Phys. C **13**, 937 (1980).
- [9] Y. Wang, Y. Xie, P. Wei, R. B. King, H. F. Schaefer III, P. R. Schleyer, and G. H. Robinson, Science, **321**, 1069 (2008).
- [10] C. Kittel, キッテル固体物理学入門 (丸善出版 2005).

- [11] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktrük, H. Sahin, and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. **102**, 236804 (2009).
- [12] A. Ichimiya and P.I. Cohen, Reflection High Energy Electron Diffraction (Cambridge University Press 2004).
- [13] 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).
- [14] Y. Fukaya, A. Kawasuso, K. Hayashi, and A. Ichimiya, Appl. Surf. Sci. **237**, 29 (2004)
- [15] E. A. Soares, G. S. Leatherman, R. D. Diehl, and M. A. Van Hove, Surf. Sci. **468**, 129 (2000).
- [16] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, Phys. Rev. B. **88**, 205413 (2013).
- [17] L. Chen, C.-C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, and S. Meng, Phys. Rev. Lett. **109**, 056804 (2012).
- [18] R. Arafune, C.-L. Lin, R. Nagao, M. Kawai, and N. Takagi, Phys. Rev. Lett. **110**, 229701 (2013).
- [19] C. Kamal, A. Chakrabarti, A. Banerjee, and S K Deb, J. Phys. Cond. Matt. **25**, 085508 (2013).
- [20] S. Cahangirov, V. O. Özcelik, L. Xian, J. Avila, S. Cho, M. C. Asensio, S. Ciraci, and A. Rubio, Phys. Rev. B **90**, 035448 (2014).
- [21] T. Shirai, T. Shirasawa, T. Hirahara, N. Fukui, T. Takahashi, and S. Hasegawa, Phys. Rev. B **89**, 241403 (2014).
- [22] W. C. Fan, A. Ignatiev, H. Huang, and S. Y. Tong, Phys. Rev. Lett. **62**, 13 (1989).
- [23] T. Takahashi and S. Nakatani, Surf. Sci. **17**, 282 (1993).
- [24] H. Tajiri, K. Sumitani, S. Nakatani, A. Nojima, T. Takahashi, K. Akimoto, H. Sugiyama, X. Zhang, and H. Kawata, Phys. Rev. B **68**, 035330 (2003).
- [25] Y. Fukaya, A. Kawasuso, and A. Ichimiya, Phys. Rev. B **75**, 115424 (2007).
- [26] A. J. Mannix, B. Kiraly, B. L. Fisher, M. C. Hersam, and N. P. Guisinger, ACSNANO **8**, 7358 (2014).
- [27] N. Sato, T. Nagao, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **65**, 442 (1999).
- [28] T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, Surf. Sci. **493**, 680 (2001).
- [29] M. Rocca, L. Yibing, F. Buatier de Mongeot, and U. Valbusa, Phys. Rev. B **52**, 20 (1995).
- [30] R. H. Ritchie, Phys. Rev. **106**, 874 (1957).
- [31] 吉澤康和, 新しい誤差論 (共立出版 1989).
- [32] 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).

第4章 まとめ

4.1 本研究のまとめ

本研究では、蒸着条件に応じて出現するAg(111)上単結晶のシリセンの構造を明らかにした。構造解析に先駆けて、2次元格子の整合を数学的に議論した[1]。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。また、応用例として、実験的にある超構造が観測されたとき、その構造モデルを系統的に構築するアルゴリズムを導出した。

Ag(111)単結晶上に様々な条件でSiを蒸着しシリセンの成長の様子を観察した[2]。シリセンの構造が蒸着時の基板温度および蒸着時間に依存することを明らかにした。LEEDパターンの解析から基板温度、蒸着量に応じてAg(111)上のシリセンは、 4×4 , $\sqrt{13}\times\sqrt{13}R13.9^\circ$, $\sqrt{19}\times\sqrt{19}R23.4^\circ$, $\sqrt{3}\times\sqrt{3}R30^\circ$, $3.5\times 3.5R26^\circ$ および $4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$ の周期性をもつことを見いだした。これらの構造モデルを基板とハニカム格子の整合性から導いた式を用いて求めた。また、STM観察により $4/\sqrt{3}\times 4/\sqrt{3}$ は多層構造であることもわかった。

本研究ではLEEDスポット強度の動力学的解析を用いて、単層構造(4×4)の詳細な構造を決定した[3]。 4×4 構造は座屈したSiのハニカム構造であることを明らかにした。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(2.35 \AA)よりも短いことが分かった。また、基板の銀原子は表面垂直方向に変位していることもわかった。得られた構造は第一原理計算[4]とも高い精度で一致し、構造モデルを確定することができた。

本研究では 4×4 構造は図3.27に示したように、銀原子の直上に位置するSi原子が他のSi原子よりも高くなっている、座屈したハニカム格子であることを明らかにした。図3.27の構造から銀基板を取り去ったシリセンはディラックコーンを持たないことが第一原理計算により示されている[5]。この原因は以下の2つが考えられる。1つ目は座屈の大きさである。 4×4 シリセンの座屈の大きさは 0.75 \AA 程度である。この値は理論的に予測されているフリースタンディングシリセンの座屈の大きさ 0.44 \AA [6]よりも倍近く大きな値である。図1.3に示したように 2.13 \AA 座屈した座屈の大きいシリセンは、ディラックコーンはない。つまり、座屈が大きすぎるとディラックコーンは失われる。どの程度座屈したときにディラックコーンが失われるのかは明らかではないが、フリースタンディングシリセンの座屈の大きさより、倍近い大きさの座屈によりディラックコーンが失われた可能性がある。2つ目はSi原子の等価性が失われたことである。ハニカム格子は図4.1のように単位胞内に2つの原子を含み、ディラックコーンは2つの原子が等価の場合に発現する。 4×4 シリセンの場合、 4×4 単位胞内に18個のSiを含む。フリースタンディングでは9個が高い位置にあり、9個が低い位置になるはずである。 4×4 構造では、図3.27のように緑で示した6個のSiのみが高い位置にあり、12個が低い位置にある。フリースタンディングとは異なる座屈の仕方であるためにSi原子の等価性が失われ、結果デ

ディラックコーンが失われたと考えられる。

4x4シリセンの座屈には法則性がある。銀原子の直上にあるSi原子が高い位置にあり、ブリッジサイトやホローサイトのSi原子は低い位置にある。したがって、フリースタンディングとは異なる座屈の仕方や、大きな座屈の原因は銀基板の影響であると考察される。また、Ir(111)上のシリセンについては、 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ 周期であることが分かっており、 $\sqrt{7} \times \sqrt{7}$ の単位胞内に6個のSi原子を含むハニカム格子モデルが第一原理計算により提案されている[7]。この構造モデルも単位胞内でIr原子の直上にある1個のSi原子が高い位置にあり、ブリッジサイトやホローサイトの5個のSi原子は低い位置にある座屈構造となっている。つまり、Ir上のシリセンもIr基板の影響を強く受けており、Ag上のシリセン同様ディラックコーンはないと考えられる。以上の議論から金属上のシリセンは基板の影響を強く受けてしまい、理論的に予測されている物性の発現には至らないと考えられる。

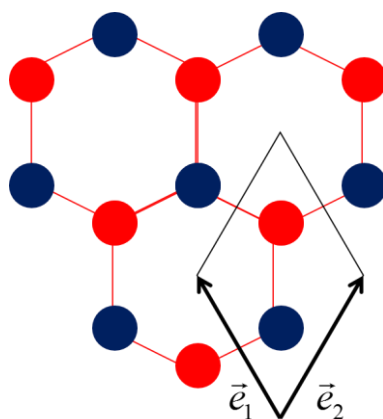


図4.1 ハニカム構造の単位胞と基本並進ベクトル

本研究ではLEEDスポット強度の動力学的解析を用いて、多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$)の詳細な構造も決定した[8]。 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造のLEEDのI-V曲線はSi(111)上のAg- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のI-V曲線のシミュレーション結果と一致した。一方、ハニカム格子積層した構造や、ハニカム格子をベースとするモデルはいずれも実験データを再現しなかった。また、 $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 構造のSTM像の試料電位依存性はSi(111)上のAg- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のそれ[9]と一致した。さらに、EELSではプラズモンの励起が観測され、この分散は、Si(111)上のAg- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造のそれ[10]と一致した。以上から、多層構造はSi(111)上のAg- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 構造と同一であると結論した。

本研究では、多層構造は既知の物質であるSi(111)上のAg- $\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成構造と同一であることを明らかにした。一方、理論計算では、多層構造がハニカム格子をベースとする構造であるという結果が多数発表されている[11-13]。KamalらやCahangirovらは銀基板を考慮しておらず[11,12]、誤った構造モデルが導かれた要因は、基板を考慮しなかったことにあったと考えられる。またGuoらは銀を考慮して図4.2に示すような2層のハニカム格子が積層した構造について、第一原理計算を行っている[13]。ただし $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ は基板と不整合な構造なので、Guoらは $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位ベクトル長さ(6.67 Å)の $\sqrt{3}$ 倍が4x4の単位ベクトルの長さ(11.5 Å)に一致することを利用して、銀基板に対して4x4の周期を持つ構造を計算している。これを

最適化してもSi(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成にはなっていない[13]。Si(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成は図3.34のようにダイヤモンド構造の上にSiトリマーが存在する。Siトリマーを構成するSi原子の数は $4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ の単位胞中で3個である。よって、図4.2に示した構造から原子の位置を動かしてSi(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成になるには 4×4 単位胞中に9個のSi原子が足らず、原子の数が合っていないのである。つまり、図4.2の構造を第一原理計算で構造最適化してもSi(111)上の $\text{Ag-}\sqrt{3} \times \sqrt{3}$ 再構成にはなることはない。

本研究で分かったことは以下である。

- ・ 理論計算だけで構造決定すると誤った結論を導いてしまう危険があり、やはり実験的に構造は決定されるべきである。
- ・ 条件を整えればSiのハニカム格子を単結晶基板上に作ることができる。
- ・ しかし、金属基板の影響は避けられず、理論的に予測されているディラック電子などの物性発現には至らない。

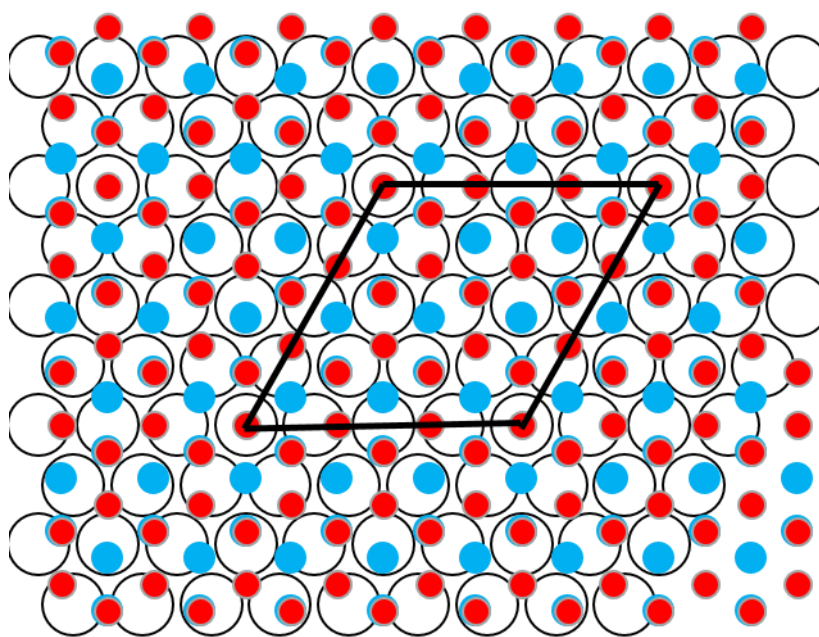


図4.2 Ag(111)上の2層シリセンのモデル
赤と青がSi原子、白が銀原子をあらわす。

4.2 今後の展望

本研究では、Ag(111)上で 4×4 超構造をとる2次元構造体がSiのハニカム格子(シリセン)であることを明らかにした。しかし、Ag上のシリセンは基板との相互作用により、理論的に予測されているような物性は発現しない。また、Ir(111)上のシリセン[7]も基板との相互作用は避

けられないと考えられる。金属基板ではシリセンと基板の相互作用により、ディラック電子系を持つシリセンは得られないと考えられる。ディラック電子系を有するシリセンを得るためには、基板との相互作用弱めることが鍵である。第一原理計算により、六方晶窒化ホウ素(h-BN)上のシリセンや、二硫化モリブデン(MoS_2)上のシリセンはディラック電子を持つ可能性があることが報告されている[14-16]。h-BNや MoS_2 は層状物質であり、層間の結合が弱く容易に劈開する。これは、表面垂直方向への電子雲の張り出しが小さいことを意味する。よってハニカム格子と基板の相互作用は金属基板に比べて極めて弱いと考えられる。

実験では、 MoS_2 上にシリセンが成長するとの報告がある[17]。このように、シリセン研究は半導体、絶縁体基板上に作製法を確立する方向にシフトしている。さらに、 MoS_2 上にGeのハニカム格子(ゲルマネン)が、 Bi_2Se_3 上のSnのハニカム格子(スタネン)が成長するとの実験報告があり、CやSiと周期表で同族であるGe、Snの2次元ハニカム格子の探索も行われるようになっている[18-20]。重い原子ほどスピン軌道相互作用は大きくなり、スタネンは、室温でトポロジカル絶縁体になると予想されている[19]。

今後の研究課題としては、 MoS_2 上のシリセン、ゲルマネンの構造解析および、シリセン、ゲルマネン、スタネンの新しい基板探索が挙げられる。

MoS_2 上にSi、Geの2次元シートが成長することがSTMをもちいた実験により分かっている。特に、 MoS_2 上のGeでは、走査トンネル分光(STS)により、フェルミレベル近傍にコーン状の電子状態が観測されており、ディラックコーンではないかと注目されている[20]。2次元シートの構造が明らかになれば電子状態に関する議論ができる。しかし、その詳細な構造は明らかになっておらず、構造決定が必要である。STMは構造と電子状態両方の寄与があり詳細な構造決定はできない。今後は回折を用いて MoS_2 上のSi、Geの2次元シートの構造を明らかにし、決定した構造を基に電子状態を議論する。

新しい基板探索では、 MoS_2 などの金属カルコゲン層状物質(TMC)が注目されている[15-17, 20]。TMCは図4.3に示すように、カルコゲン原子層－金属原子層－カルコゲン原子層のサンドイッチ様の構造がファンデルワールス力によって積層したものである。TMCは層間の結合が弱く容易に劈開する。これは、表面垂直方向への電子雲の張り出しが少ないことを意味し、ハニカム格子が成長した場合、2次元電子系を実現する可能性がある[15,16]。また、TMCはスコッチテープによる劈開により容易に清浄表面を得ることができるという利点もある。今後はTMC上に14族元素を蒸着速度や蒸着時の基板温度を変えながら蒸着し成長条件を探索する。また、ハニカムシート合成の道標として第一原理計算も併用する。ディラックコーンをもつハニカムシート合成の可能性を基板も含めて理論的に検討する。理論計算の初期値の設定は第2章で導出した構造モデル構築アルゴリズムを使う。

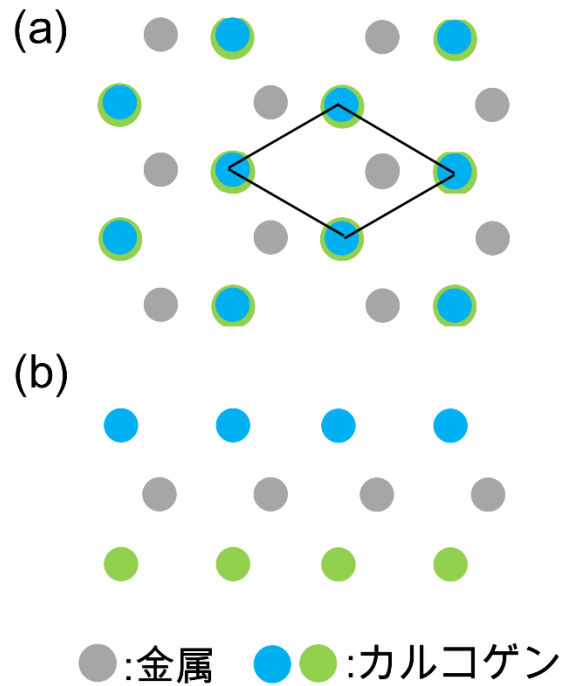


図4.3 金属カルコゲン層状物質の構造

(a) Top view. (b) Side view.

第4章参考文献

- [1] K. Kawahara, R. Arafune, M. Kawai, and N. Takagi, e-J. Surf. Sci. Nanotech. 13, 361 (2015).
- [2] R. Arafune, C. L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Surf. Sci. 608, 297 (2013).
- [3] K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C. L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, and N. Takagi, Surf. Sci. 623, 25 (2014).
- [4] C. L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, Appl. Phys. Exp. 5, 045802 (2012).
- [5] 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).
- [6] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktrük, H. Sahin, and S. Ciraci, Phys. Rev. Lett. **102**, 236804 (2009).
- [7] 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).
- [8] 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).
- [9] N. Sato, T. Nagao, and S. Hasegawa, Surf. Sci. 442, 65 (1999).
- [10] T. Nagao, T. Hildebrandt, M. Henzler, and S. Hasegawa, Surf. Sci. 493, 680 (2001).

- [11] C. Kamal, A. Chakrabarti, A. Banerjee, and S K Deb, J. Phys. Cond. Matt. **25**, 085508 (2013).
- [12] S. Cahangirov, V. O. Özcelik, L. Xian, J. Avila, S. Cho, M. C. Asensio, S. Ciraci, and A. Rubio, Phys. Rev. B **90**, 035448 (2014).
- [13] Z. X. Guo and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **89**, 155418 (2014).
- [14] Z. X. Guo, S. Furuya, J. Iwata, and A. Oshiyama, Phys. Rev. B **87**, 235435 (2013).
- [15] L. Li and M. Zhao, J. Phys. Chem. C **118**, 19129 (2014).
- [16] N. Gao, J. C. Li, and Q. Jiang, Phys. Chem. Chem. Phys. **16**, 11673 (2014).
- [17] D. Chiappe, E. Scalise, E. Cinquanta, C. Grazianetti, B. van der Broek, M. Fanciulli, M. Houssa, and A. Molle, Adv. Mater. **26**, 2096 (2014).
- [18] F. F. Zhu, W. J. Chen, Y. Xu, C. L. Gao, D. D. Guan, C. H. Liu, D. Qian, S. C. Zhang, and J. F. Jia, Nat. Mater. **14**, 1020 (2015).
- [19] S. C. Wu, G. Shan, and B. H. Yan, Phys. Rev. Lett. **113**, 256401 (2014).
- [20] 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).

補遺 A 14 族元素からなるハニカム構造の電子物性

A.1 ディラックコーン

半金属は半導体においてギャップが0 となった状況として定義される[1]。一般にはフェルミエネルギー E_F がバンド端に来ると電子の速度は0 になる。14族元素からなるハニカム格子の場合は、ギャップが0 という点では半金属であるが、 E_F のところでバンド分散は有限のフェルミ速度をもって貫通している点で特殊である。これはハニカム格子という特別な格子(図A.1)のためである。ハニカム格子は図A.1のように単位胞中に2 原子を含む。14族原子は、 sp^2 混成軌道が互いに $2\pi/3$ だけ異なる3 方向を向く共有結合により結合している。これが σ 結合をなす。残る1 電子は格子面から垂直に飛び出た p_z 軌道に入り、原子間をホッピングすることで π バンドをつくる[1,2]。

14族元素からなるハニカム格子の物性を担うのは、 π バンドであり、 E_F もこのバンドを横切っている。これをタイトバインディング模型で扱う[1,2]。 π 軌道の波動関数を $\varphi(\mathbf{r})$ として、ハニカム格子の波動関数を、

$$\Psi(\vec{r}) = \sum_{R_A} \Psi_A(\vec{R}_A) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_A) + \sum_{R_B} \Psi_B(\vec{R}_B) \varphi(\vec{r} - \vec{R}_B)$$

と近似するのがタイトバインディング模型である。 Ψ_A, Ψ_B はそれぞれの原子A、B の位置、 $\vec{R}_A = n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2 + \vec{\tau}_1, \vec{R}_B = n\vec{e}_1 + m\vec{e}_2$ での振幅である。ただしnおよびmは整数であり、 $\vec{\tau}_l$ はある原子から最近接の原子へ向かうベクトルであり、 $l=1,2,3$ である。

電子が最近接原子にホッピングするエネルギー γ (ホッピング積分)だけを考えて、重なり積分などを無視すると、

$$E\Psi_A(\vec{R}_A) = \gamma \sum_{l=1}^3 \Psi_B(\vec{R}_A - \vec{\tau}_l), E\Psi_B(\vec{R}_B) = \gamma \sum_{l=1}^3 \Psi_A(\vec{R}_B + \vec{\tau}_l)$$

である。

$$\Psi_A(\vec{R}_A) = f_A(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_A), \Psi_B(\vec{R}_B) = f_B(\vec{k}) \exp(i\vec{k} \cdot \vec{R}_B)$$

とおくと、

$$\begin{pmatrix} 0 & \gamma T \\ \gamma T^* & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} \cdots (1)$$

$$T = \sum_{l=1}^3 \exp(i\vec{k} \cdot \vec{\tau}_l)$$

を得る。したがってエネルギーバンドは、

$$E_{\pm}(\vec{k}) = \pm\gamma|T|$$

となる。ブリルアンゾーン(図A.2)のK、K' 点では、

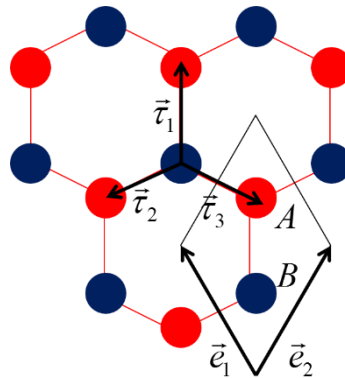
$$E(K) = E(K') = 0$$

となり、ギャップが存在しない。たとえばK点付近での振る舞いを見るために波数を $\vec{K} + \vec{k}$ とおくと、

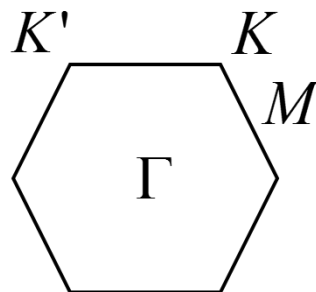
$$T \approx \sqrt{3}a(k_x - ik_y)/2 \cdots (2)$$

$$E \approx \pm \frac{\sqrt{3}a}{2} \gamma |\vec{k}|$$

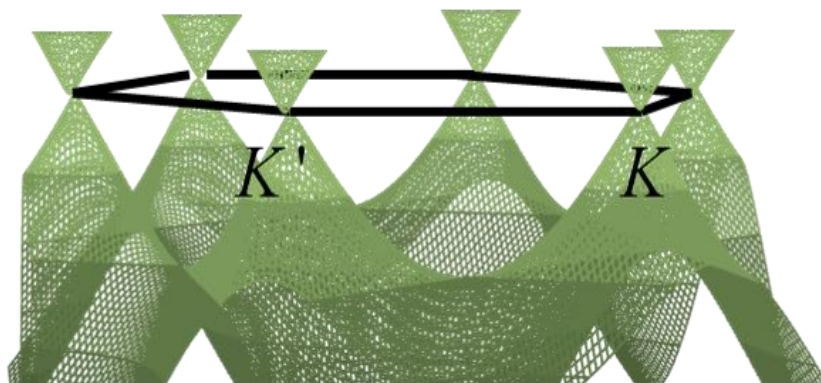
を得る。 a はハニカム格子の格子定数である。このエネルギー分散を図A.3に示す。バンドは、ブリルアンゾーンのK点とK'点でギャップが線形に閉じるコーン状の形状になる。ギャップが閉じる点近傍でバンド分散が、質量ゼロの相対論的粒子であるディラックフェルミオンと形式的に似ているので、これをディラックコーンと呼ぶ。



図A.1 ハニカム構造の単位胞と基本並進ベクトル



図A.2 ハニカム格子の第一ブリルアンゾーン



図A.3 ハニカム構造のエネルギー分散

A.2 ランダウ量子化

(2)式を使って(1)を書くと、

$$\frac{\sqrt{3}ay}{2} \begin{pmatrix} 0 & k_x - ik_y \\ k_x + ik_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} = \frac{\sqrt{3}ay}{2\hbar} \begin{pmatrix} 0 & \widehat{p}_x - i\widehat{p}_y \\ \widehat{p}_x + i\widehat{p}_y & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} = E \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} \dots (3)$$

を得る。 \widehat{p} は運動量演算子である。2次元系に垂直な磁場 $\vec{B} = (0, 0, B)$ が存在するとき、(3)式は $\varepsilon = E/v_F$, $v_F = \sqrt{3}ay/2\hbar$ において、

$$\begin{pmatrix} 0 & \widehat{p}_x - i(\widehat{p}_y - qBx) \\ \widehat{p}_x + i(\widehat{p}_y - qBx) & 0 \end{pmatrix} \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix} = \varepsilon \begin{pmatrix} f_A \\ f_B \end{pmatrix}$$

とかける。 q は電子の電荷である。 \widehat{p}_y を固有値 $p_y = \hbar k_y$ において、

$$f_A = \frac{\widehat{p}_x + i(\hbar k_y + qBx)}{\varepsilon} f_B$$

だから、

$$(\widehat{p}_x^2 + (\hbar k_y - qBx)^2 - qBx) f_B = \varepsilon^2 f_B$$

左辺の固有値は調和振動子の固有値問題との比較から、

$$\varepsilon^2 = 2nqB\hbar$$

と求まる。すなわち、

$$E = v_F \text{sgn}(n) \sqrt{2|nBq|\hbar}$$

となる。この量子化されたエネルギー準位をランダウ準位という。

実際、グラフェンではディラックコーンやランダウ準位が観測されている[3]。

補遺 A 参考文献

[1] 初貝安弘, 青木秀夫, 固体物理 **45**, 457 (2010).

[2] 安藤恒也, 表面科学 **29**, 296 (2008).

[3] G. Li, A. Luican, and E. Y. Andrei, Phys. Rev. Lett. **102**, 176804 (2009).

補遺 B 命題 4 のベクトルを用いた証明

本補遺では第 2 章中の命題 4 を、ベクトルを用いて証明する。ベクトル空間は体ではないので、乗算除算が定義できない。この代数構造から、証明ではベクトルのノルムと単位格子のなす角を別個に考えねばならず、複素平面を使った時に比べて証明が煩雑になる。

命題 4. 正方格子の上にハニカム格子をコメンシュレートに乗せることはできない。

証明) 正方格子の単位ベクトルを、

$$\vec{a}_s = \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{b}_s = \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}.$$

とおく。ハニカム格子の単位ベクトルを、

$$\vec{a}_h = \text{rot}(\alpha) \begin{pmatrix} v \\ 0 \end{pmatrix}, \vec{b}_h = \text{rot}(\alpha + \frac{\pi}{3}) \begin{pmatrix} v \\ 0 \end{pmatrix}$$

とおく。ここで $\text{rot}(\alpha)$ は回転をあらわす 2×2 行列であり、 v はハニカム格子の格子定数である正の数である。主張を否定すると、

$$\begin{pmatrix} j_1 & k_1 \\ j_2 & k_2 \end{pmatrix}, \begin{pmatrix} s_1 & t_1 \\ s_2 & t_2 \end{pmatrix} \in \text{GL}(2, \mathbb{Z})$$

が存在して、

$$\begin{cases} j_1 \vec{a}_s + k_1 \vec{b}_s = s_1 \vec{a}_h + t_1 \vec{b}_h \\ j_2 \vec{a}_s + k_2 \vec{b}_s = s_2 \vec{a}_h + t_2 \vec{b}_h \end{cases}.$$

を満たす。ここで $\text{GL}(2, \mathbb{Z})$ は成分がすべて整数であり行列式が 0 でない 2×2 行列の全体集合である。このとき $I, J, K, H \in \mathbb{Q}$ が存在して、

$$\begin{pmatrix} \vec{a}_h \\ \vec{b}_h \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I & J \\ K & H \end{pmatrix} \begin{pmatrix} \vec{a}_s \\ \vec{b}_s \end{pmatrix}.$$

を満たす。すると、

$$\vec{a}_h = \begin{pmatrix} v \cos(\alpha) \\ v \sin(\alpha) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} I \\ J \end{pmatrix} v, \vec{b}_h = \begin{pmatrix} v \cos(\alpha + \frac{\pi}{3}) \\ v \sin(\alpha + \frac{\pi}{3}) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} K \\ H \end{pmatrix} v.$$

を得る。 $|\tan(\alpha)| = \infty$ なら、

$$\tan\left(\alpha + \frac{\pi}{3}\right) = -\frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{H}{K} \in \mathbb{Q}$$

である。 $\sqrt{3}$ は無理数だから矛盾である。 $|\tan(\alpha + \frac{\pi}{3})| = \infty$ なら

$$\tan(\alpha) = \frac{\sqrt{3}}{3} = \frac{J}{I} \in \mathbb{Q}$$

であり、これも矛盾である。ゆえに、

$$\tan(\alpha) = \frac{J}{I} = P$$

$$\tan\left(\alpha + \frac{\pi}{3}\right) = \frac{H}{K} = Q$$

である。P, Q は有理数である。正接の加法定理より.

$$\frac{P + \sqrt{3}}{1 - \sqrt{3}P} = Q$$

を得る。 $\sqrt{3}$ は無理数だから

$$P = -\frac{1}{Q}$$

$$P = Q$$

を得る。これは $P^2 = -1$ を導く。このような有理数 P は存在しえず矛盾を得る。Q.E.D.

補遺 C 代数的整数論

C.1 環

環論は加法と乗法が定義され、整数の持つ性質とよく似た性質を満たす代数構造である環を研究する数学の分野である[1-3]。環論では従来、整数で定義されていた素数、公約数、互いに素などの概念が一般的に定義される。しかし、整数とは違い、一般には素因数分解の一意性が成り立たないのでイデアルと呼ばれる概念が導入される。本節では環の定義と諸性質を、例を挙げながら述べる。

定義 C.1

集合 R が以下の(i)~(iii)を満たすとき、 R は環であるという。

- (i) R は加法に対してアーベル群である。
- (ii) R は乗法に対してモノイドである。
- (iii) 分配法則が成り立つ。

例 1. 整数の全体 Z は環である。自然数の全体 N は環でない。 Z, N は乗法モノイドである。 Z が加法アーベル群であるのに対し、 N は加法アーベル群でない。実際、勝手な N の元 x にたいし、 $x+y=0$ なる自然数 y は存在しない。

定義 C.2

R は可換環とする。

$a, b \in R$ に対して、 $ab=0$ ならば $a=0$ または $b=0$ であるとき R を整域という。

例 2. 整数の全体 Z は整域である。剰余環 $Z/4Z=\{0,1,2,3\}$ は整域でない。 $Z/4Z$ で加法、乗法は 4 でわったあまり (mod 4) で定義される。 $2 \times 2 = 0$ なので、 $Z/4Z$ は整域でない。

定義 C.3

整域 R が次の条件を満たす時、 R はユークリッド整域であるという。

ある写像 $f: R \rightarrow N \cup \{0\}$ (N は自然数全体) が (i), (ii) を満たす。

- (i) $a \in R$ について $f(a)=0$ ならば $a=0$ である。
- (ii) $a, b \in R, a \neq 0$ に対して、 $b=qa+r, f(r)<f(a)$ なる r が存在する。

アイゼンシュタイン整数環

$$W = \{ \sqrt{K_{xy}} \exp(\sqrt{-1}\vartheta_{xy}) | K_{xy} = x^2 + xy + y^2, \vartheta_{xy} = \tan^{-1}(\sqrt{3}y/2x + y) \}$$

は定義 C.1 の(i)~(iii)、B.2 をみたすから整域である。また次の命題が成り立つ。

命題 C.4

アイゼンシュタイン整数環 W はユークリッド整域である。

(証明)

f として、

$$f: W \rightarrow N \cup \{0\}, \sqrt{K_{xy}} \exp(\sqrt{-1}\vartheta_{xy}) \rightarrow \left| \sqrt{K_{xy}} \exp(\sqrt{-1}\vartheta_{xy}) \right|^2 = K_{xy}$$

をとる。これがユークリッド整域となるための条件を満たしていることを示す。

明らかに、

$$\sqrt{K_{xy}} \exp(i\vartheta_{xy}) = 0 \leftrightarrow K_{xy} = 0$$

だから C.3-(i)は成立。

次に C.3-(ii)を示す。任意の $a, b \in W$, $a \neq 0$ で b/a を考える。複素平面において b/a に最も近い W の元 q をとると、

$$\left| \frac{b}{a} - q \right| \leq \frac{1}{\sqrt{3}} < 1$$

であるから、

$$f(b - aq) < f(a)$$

が成り立つ。よって $r=b-aq$ ととればよい。Q.E.D.

定義 C.5

R が可換環で、集合 I が次を満たす時、 I はイデアルであるという。

$$(I \subset R) \cap (\forall a \in R, \forall b \in I \text{ に対し } ab \in I) \cap (\forall a \in I, \forall b \in I \text{ に対し } a + b \in I)$$

例 3. W の部分集合 $2W = \{2a | a \in W\}$ は W のイデアルである。勝手な $2W$ の元 a は $2b$ ($b \in W$) と書けるので、勝手な W の元 x に対し、 $ax=2xb \in 2W$ となる。勝手な $2W$ の元 a, b に対し、 $a=2a', b=2b'$ ($a', b' \in W$) だから、 $a+b=2(a'+b') \in 2W$ である。

定義 C.6

環 R のイデアル I が R の 1 つの元から生成されるとき、 I を単項イデアルという。すなわち、 $n \in R, I = nR = \{a | b \in R, a = bn\}$ であるイデアルを単項イデアルという。また、整域 R の全てのイデアルが単項イデアルであるとき、 R は単項イデアル整域であるという。

次の命題によりアイゼンシュタイン整数環 W が単項イデアル整域であるとわかる。

命題 C.7

ユークリッド整域は単項イデアル整域である。

(証明)

R をユークリッド整域とし、 $f: R \rightarrow \mathbb{N} + \{0\}$ を、定義を満たすものとする。 I を任意の $\{0\}$ でない R のイデアルとする。

$$f(I - \{0\}) = \{f(a) \mid a \in I, a \neq 0\} \subset \mathbb{N}$$

とおくと、整列集合である。よって最小元が存在する。それを $\alpha \in I$ とする。このとき $b \in I$ を任意にとると、 R はユークリッド整域だから、 $b = r + \alpha q, q, r \in R$ である。よって $r = b - \alpha q \in I$ かつ $f(r) < f(\alpha)$ である。 α の最小性から $r=0$ である。よって $I = \alpha R$ をみたす。つまり I は単項イデアルである。 I は任意だったから R は単項イデアル整域である。Q.E.D.

定義 C.8

R を単項イデアル整域とする。 $a, b \in R$ に対して $aR + bR = \{ax + by \mid x, y \in R\}$ はイデアルである。よって $aR + bR = cR$ なる $c \in R$ が存在する。 c を a と b の最大公約元という。 $c=1$ のとき a と b は互いに素であるという。

命題 C.9

単項イデアル整域 R に対し、 $a, b \in R$ とする。 $ax + by = 1$ なる R の元 x, y が存在するとき a, b は互いに素である。逆に a, b が互いに素ならば $ax + by = 1$ なる R の元 x, y が存在する。

命題 C.9 の証明は明らかである。命題 C.9 より、単項イデアル整域 R 上で a, b が互いに素であることと $ax + by = 1$ なる R の元 x, y が存在することは同値である。

C.2 代数的整数

代数的整数とは整数係数のモニックな多項式の根であるような複素数である[4]。代数的整数は加法、乗法について閉じており、複素数環 \mathbb{C} の部分環になる。以下、体、体の整数環、イデアル類群の定義を示す。

定義 C.10 体

集合 K が体であるとは、加法に関してアーベル群かつ乗法に関して可換モノイドで、加法単位元 0 以外の任意の元が乗法逆元をもつ集合のことをいう。

例 4. 複素数の全体 \mathbb{C} は体である。 \mathbb{C} が環であることは明らか。 0 でない勝手な複素数 x に対し、乗法逆元は $1/x$ である。

定義 C.11 二次体

二次体とは有理数体上の二次の代数体のことである。任意の二次体は平方因子を含まない $0, 1$ 以外の整数 d を用いて、 $\mathbb{Q}(\sqrt{d})$ と表わされる。

$$\mathbb{Q}(\sqrt{d}) = \{p + q\sqrt{d} | p, q \in \mathbb{Q}\}$$

である。 $d > 0$ のとき実二次体、 $d < 0$ のとき虚二次体と呼ぶ。□

定義 C.12 体 K の整数環

代数的数 α を根とする 0 ではない整数係数多項式で、最高次の係数が 1 であるものが存在するとき、 α は代数的整数であるという。体 K に含まれる代数的整数の全体は環になり、それを K の整数環という。

例 5. アイゼンシュタイン整数環 W は虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-3}) = \{p + q\sqrt{-3} | p, q \in \mathbb{Q}\}$ の整数環である。 \mathbb{Q} は有理数の全体がなす体。

定義 C.13 分数イデアル

以下の 3 条件を満たす K の部分集合 a を、 K の分数イデアルという。 I_K は体 K の整数環とする。

$\alpha, \beta \in a$ に対して、 $\alpha + \beta \in a$

$\alpha \in a, \lambda \in I_K$ に対して、 $\lambda\alpha \in I_K$

$\lambda \in I_K, \lambda \neq 0$ が存在して、 $\lambda a \subset I_K$

定義 C.14 イデアル類群

代数体 K のイデアルの全体集合はアーベル群で J_K とかく。 J_K に含まれる単項イデアルの全体集合 P_K は J_K の部分群になる。剰余群 J_K/P_K を K のイデアル類群という。

定理 C.15

K のイデアル類群が自明群(単位元のみからなる群)とすると K の整数環 I_K の任意のイデアルは単項イデアルである。つまり K の整数環 I_K は単項イデアル整域である。

証)定義より明らか。Q.E.D.

例 6. 虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-3})$ のイデアル類群は自明群である。一方、虚二次体 $\mathbb{Q}(\sqrt{-5})$ のイデアル類群は位数 2 の巡回群になる。たとえば、 $\mathbb{Q}(\sqrt{-5})$ の整数環 $\mathbb{Z}(\sqrt{-5}) = \{a + b\sqrt{-5} | a, b \in \mathbb{Z}\}$ のイデアル、 $I = \{2a + (1 + \sqrt{-5})b | a, b \in \mathbb{Z}(\sqrt{-5})\}$ で、 $I = c\mathbb{Z}(\sqrt{-5})$ なる $c \in \mathbb{Z}(\sqrt{-5})$ は存在しない。

補遺 C 参考文献

[1] 酒井文雄, *環と体の理論* (共立出版 1998).

[2] 雪江明彦, *環と体とガロア理論* (日本評論社 2010).

[3] F. Q. Gouvea, *A Guide to Groups, Rings and Fields* (The Mathematical Association of America 2012).

[4] S. Lang, *Algebraic Number Theory* (Springer 2000).

補遺 D 定理 9 の証明

本補遺では第 2 章中の定理 9 を証明する。

準備として補題 6 を証明する。

補題 6. $\sigma^2 + s\sigma + t = 0$ なる整数 s, t が存在することと、 Γ_σ が環であることは同値である。

証明) Γ_σ が環であるとする。 σ^2 は環 Γ_σ の元なので、

$$\sigma^2 = a\sigma + b \quad (a, b \in \mathbb{Z})$$

とかける。よって、 $\sigma^2 + s\sigma + t = 0$ なる整数 s, t が存在する。

逆に $\sigma^2 + s\sigma + t = 0$ なる整数 s, t が存在するときを考える。 Γ_σ がアーベル群であることは明らかなので、これが乗法モノイドであることを示せばよい。 Γ_σ の 2 つの元 $a\sigma + b, c\sigma + d$ ($a, b, c, d \in \mathbb{Z}$) の積は、

$$(a\sigma + b)(c\sigma + d) = ac\sigma^2 + (ad + bc)\sigma + bd$$

である。 $\sigma^2 = -s\sigma - t$ を使うと、

$$(a\sigma + b)(c\sigma + d) = (ad + bc - acs)\sigma + bd - act \in \Gamma_\sigma$$

である。また、複素数体の部分集合だから、結合律は成り立つ。また、乗法単位元 1 をもつから、 Γ_σ は乗法モノイドである。分配法則も成り立つ。よって、 Γ_σ は環である。Q.E.D.

定理 9. Γ_τ は環とする。構造方程式 $\Gamma_\tau^S = \Gamma_\tau^S \cap k_0^{-1}\Gamma_\tau^0$ の解 k の全体集合を A とすると、 $A = \Gamma_\tau \setminus \{0\}$ である。

証明) 構造方程式、

$$\Gamma_\tau^S \cap k^{-1}\Gamma_\sigma^0 = \Gamma_\tau^S$$

の解 k が存在するとき、定理 3 の証明より k は、

$$k = a\sigma + b \quad ((a, b) \in \mathbb{Z} \times \mathbb{Z} \setminus \{(0, 0)\})$$

の形にかける複素数の中で、

$$k\tau = c\sigma + d, \det \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \neq 0$$

を満たすような整数 c, d が存在するものである。今、 $\tau = \sigma$ の状況を考えているので、解 k は、

$$k = a\tau + b \quad ((a, b) \in \mathbb{Z} \times \mathbb{Z} \setminus \{(0, 0)\})$$

の形にかける複素数の中で、

$$k\tau = c\tau + d \dots (D1)$$

$$\det \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} \neq 0 \dots (D2)$$

を満たすような整数 c, d が存在するものである。 Γ_τ は環だから、補題 6 より、 $\tau^2 + s\tau + t = 0$

なる整数 s, t が存在する。よって、

$$k\tau = a\tau^2 + b\tau = (-as + b)\tau - at$$

である。ゆえに $c = -as + b, d = -at$ とおけば、(D1) はみたされる。次に (D2) を示す。

$$\det \begin{pmatrix} a & b \\ c & d \end{pmatrix} = 0 \dots (D3)$$

と仮定する。 $c = -as + b, d = -at$ から、

$$-a^2t - b^2 + abs = 0$$

を得る。 $ab \neq 0$ と仮定すると、

$$s = \frac{a^2t + b^2}{ab}$$

である。ゆえに、

$$s^2 - 4t = \frac{(a^2t - b^2)^2}{a^2b^2} \geq 0 \dots (D4)$$

となる。 $\tau^2 + s\tau + t = 0$ であり、 τ は実数ではないから、

$$s^2 - 4t < 0$$

でなければならない。ゆえに (D4) は不合理。ゆえに $ab=0$ である。 $a=0$ と仮定すると、 $b=0$ を得る。これは $k=0$ を導く。 k は 0 ではないのでこれは不合理。ゆえに $b=0$ 。よって、 $a=0$ または $t=0$ である。 a と b は同時に 0 にならないので、 $t=0$ である。しかし、 $s^2 - 4t < 0$ だから、 t は正であり、不合理。したがって初めの仮定 (D3) が誤りである。以上から (D2) が示された。

(D1)、(D2) が示されたので主張を得る。 Q.E.D.

補遺E 実験原理、装置

E.1 実験原理

E.1.1 低速電子回折(LEED)

低速電子回折法 (Low Energy Electron Diffraction : LEED)とは、20 ～1000 eVのエネルギーを持つ電子を試料表面に入射し、エネルギー損失のない弾性後方散乱した電子を検出し表面の構造を求めるものである。またスポット強度の解析により詳細な原子配列を決定することができる。ここではその原理およびLEEDの解析方法について述べる。

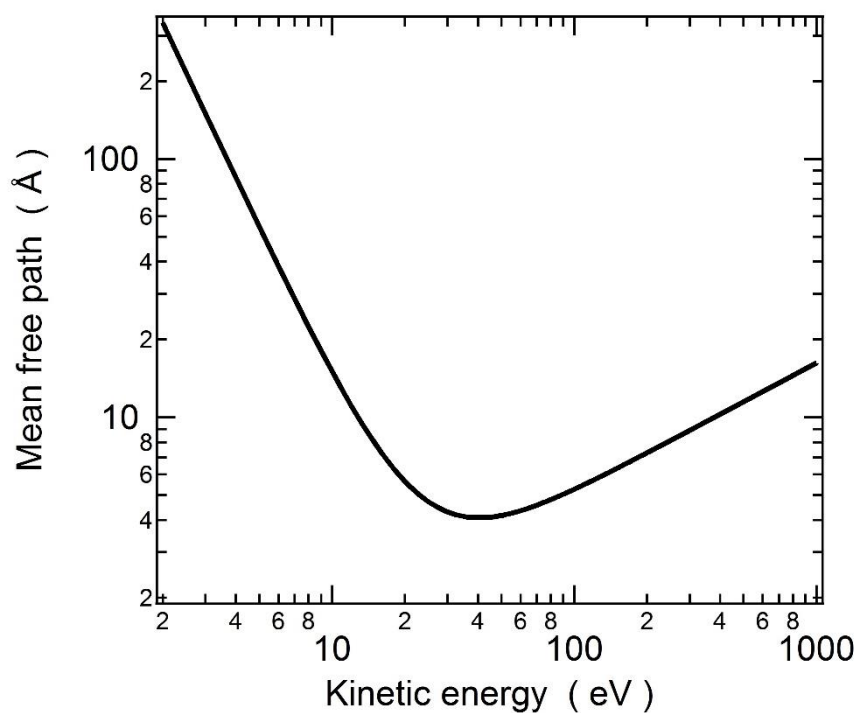
LEEDの動作原理

電子の波長 λ (Å)は E (eV)を電子のエネルギーとして、

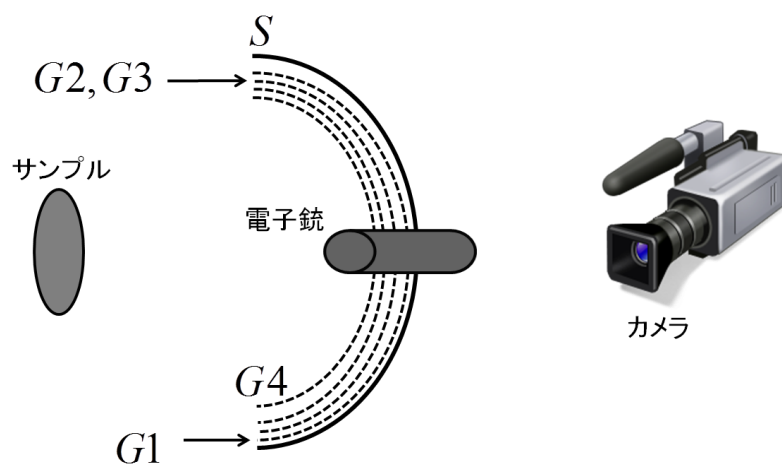
$$\lambda = \frac{12.2}{\sqrt{E}}$$

である。式から20 ～1000 eVのエネルギーを持つ電子の波長は2.74～0.388 Åである。つまり、このエネルギー範囲の電子は表面の原子または分子間の距離と同じオーダーの波長を持つ。このため表面に原子が周期的に並んでいる場合、回折をおこす。図E.1は電子のエネルギーと平均自由行程の関係を表している[1]。この図から20～1000 eVのエネルギーの電子は5～20 Åの平均自由行程をもつ。ゆえに照射され電子は試料表面数層のみにしか入り込まない。したがってこのエネルギー域の電子は表面の調査に適したものである。

図E.2はLEEDの測定装置の構成を模式的に表したものである。LEEDの実験は電子線を使うため超高真空中で行わなければならない。そのため試料を含む測定装置全体は真空装置内に組み込まれている。まず電子銃から20 ～1000 eVの単色の電子を、サンプルに入射する。サンプルは帯電を防ぐためにアースされている。電子はサンプル表面で回折を起こした後、後方散乱し同心のグリッド(G1～G4)に到達する。最もサンプルに近いG4は散乱した電子が外部の電磁場の影響を受けないようにアースされている。またG1はスクリーン(S)の高電圧の影響をなくすためにアースされている。なかの二つのグリッドG2とG3は遮断フィルターの役割をしている。G2とG3には負のポテンシャルがかけられており、その電圧は $-E+\Delta V$ (V)であり ΔV は0 ～10 V程度である。これによって非弾性散乱した電子は遮断され、弾性後方散乱した電子のみが検出器(S)に到達する。検出器には蛍光物質が塗られており、散乱した電子が到達することで発光する。検出器の発光に十分な運動エネルギーを電子に与えるために、検出器には5000 V程度の高電圧がかけられている。回折した電子は表面の周期性を反映した輝点を生じさせる。この輝点のパターンをLEEDパターンと言い、これをチャンバーの外に取り付けられたカメラによって撮影して記録する。



図E.1 電子のエネルギーと平均自由行程の関係[1]



図E.2 LEED装置の概略

LEEDの解析法

LEEDパターンの解析

この節では2次元配列からの回折パターンについて述べ、電子の回折パターンの解析の方法を具体的な例をあげて述べる。

図E.3のように1次元(x軸方向)に等間隔 a で並んだ原子を考える。ここに a と同程度の波長をもつ波が垂直に入射した場合を考えると、 Δ で示した行路差は、

$$\Delta = a \sin \theta$$

である。 λ を波長、 n を整数とすると、ブラッグの条件から強めあう条件は、

$$\Delta = n\lambda$$

となり、この2つの式を組み合わせると、

$$\sin \theta = \frac{n\lambda}{a}$$

となり特定の角度のみ回折波が観測されることを意味する。入射電子の波数ベクトルのノルム、

$$|k_0| = \frac{2\pi}{\lambda}$$

より λ を消去して、

$$|k_0| \sin \theta = \frac{2\pi n}{a}$$

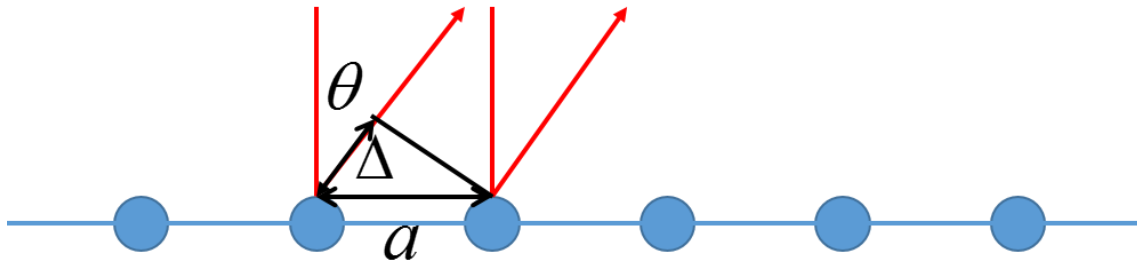
を得る。左辺は弾性散乱電子の波数ベクトルの表面平行成分だから、これを \vec{k}_{\parallel} とおけば、回折波が観測される条件は、

$$\vec{k}_{\parallel} = \frac{2\pi n}{a}$$

である。もう1つの方向(y軸)に周期 b で原子が並んでいるとすれば、上記と同じ議論ができる。結局、x軸に平行な単位ベクトル、 $\begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix}$ とy軸に平行な単位ベクトル、 $\begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix}$ を用いて弾性散乱電子が、

$$\vec{g} = \frac{2\pi n}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} + \frac{2\pi m}{b} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \dots (E1)$$

を満たしたときに限り回折スポットが観測される。ただし n, m は整数である。



図E.3 1次元の配列からの回折

回折において全ての実空間の格子は逆格子と結び付けられる。実際、(E1)式で、

$$\frac{2\pi}{a} \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} = \vec{a}^*, \frac{2\pi}{b} \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} = \vec{b}^*$$

とおけば、 \vec{a}^*, \vec{b}^* は2次元の逆格子の単位ベクトルであり、(E1)式は2次元の逆格子ベクトルに他ならない。ここで、例として、 $\text{Ag}(111)$ のような面心立方格子構造の(111)面にハニカム格子が形成され、 $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R 19.1^\circ$ の超構造ができた場合を考える(図E.4)。このとき表面の単位ベク

トルは次のように変わる。

$$\vec{a}_1 = a \begin{pmatrix} 1 \\ 0 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{a}_{s1} = a \begin{pmatrix} 2 \\ 1 \end{pmatrix}, \vec{a}_2 = a \begin{pmatrix} 0 \\ 1 \end{pmatrix} \rightarrow \vec{a}_{s2} = a \begin{pmatrix} -1 \\ 3 \end{pmatrix}$$

よって逆格子単位ベクトルは次のように変わる。

$$\vec{a}_1^* \rightarrow \vec{a}_{s1}^* = \frac{2\pi}{7a} \begin{pmatrix} 3 \\ -1 \end{pmatrix}, \vec{a}_2^* \rightarrow \vec{a}_{s2}^* = \frac{2\pi}{7a} \begin{pmatrix} 1 \\ 2 \end{pmatrix}$$

よってLEEDパターンは図E.5のように変わる。

記号は上記の例の通りとする。上記の例を一般化すれば、以下の手順で表面の周期を知ることができる。

(1) LEEDパターンから逆格子の単位ベクトルが分かる。つまり以下の式の係数 x, y, z, w がわかる。

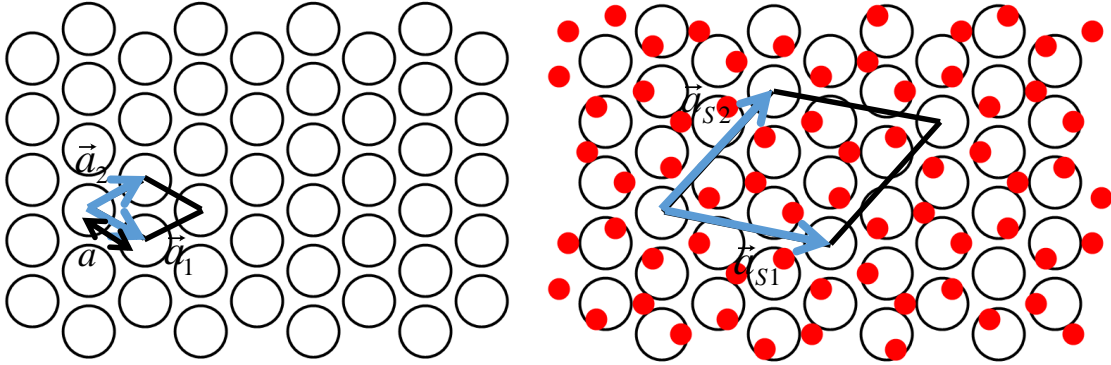
$$\begin{aligned} \vec{a}_{s1}^* &= x\vec{a}_1^* + y\vec{a}_2^* \\ \vec{a}_{s2}^* &= z\vec{a}_1^* + w\vec{a}_2^* \end{aligned}$$

(2) 次の式から実空間の単位ベクトルが分かる。

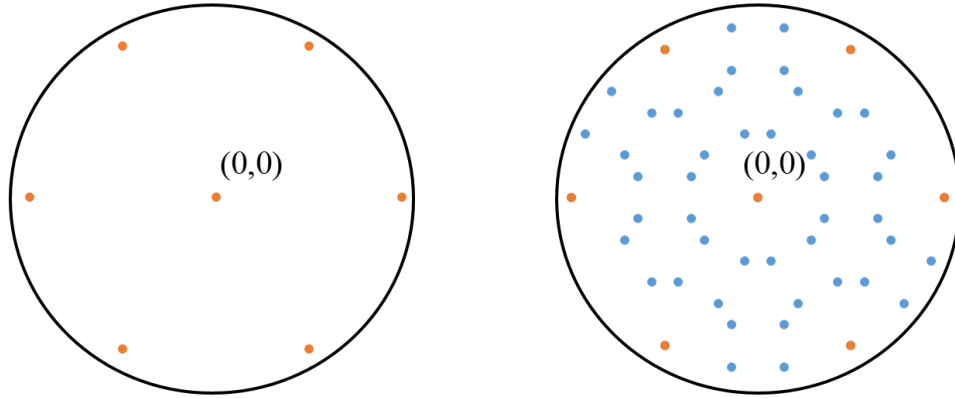
$$\vec{a}_{s1} = \frac{w}{\det G} \vec{a}_1 - \frac{y}{\det G} \vec{a}_2$$

$$\vec{a}_{s2} = \frac{-z}{\det G} \vec{a}_1 + \frac{x}{\det G} \vec{a}_2$$

ただし、 $\det G = \det \begin{pmatrix} x & y \\ z & w \end{pmatrix} = xw - yz$ である。



図E.4 $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ 超構造のハニカム格子が形成した時の単位ベクトルの変化



図E.5 $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ の超構造ができた時のLEEDパターンの変化

左図は $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ 超構造が出来る前、右図は $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ 超構造が出来た後のLEEDパターンのモデルである。橙色のスポットが1x1、青色のスポットが $\sqrt{7} \times \sqrt{7} R19.1^\circ$ のスポットをあらわす。

スポット強度の解析法

結晶による回折を正確に取り扱うには、結晶を構成する原子による1回散乱だけを考慮に入れた運動力学的理論では不十分で、多重散乱を考慮した動力学的理論が必要になる[2-4]。本節では低速電子回折の動力学理論とテンソルLEED法について述べる。

LEEDの動力学的理論

電子波の伝播はシュレディンガー方程式、

$$\Delta\varphi + \frac{2m}{\hbar}(E - V)\varphi = 0$$

であらわされる。ここで結晶内のポテンシャルはMuffin-Tinモデルで表す。すなわち原子を球として扱い、それが一定値のポテンシャルの中に埋まっていると考える。球の中は球対称な原子ポテンシャルとなっているとする。シュレディンガー方程式を積分方程式で書くと、

$$\varphi(\vec{r}) = \varphi^0(\vec{r}) + \int G(\vec{r}, \vec{r}') V(\vec{r}') \varphi(\vec{r}') d^3r' \quad (\text{E2})$$

であらわされる。 G はグリーン関数で以下の微分方程式を満たす。

$$(\Delta + k^2)G(\vec{r}, \vec{r}') = -\delta(\vec{r} - \vec{r}')$$

(E2)式を自己無撞着に解いて散乱波の波動関数を求める。ここで k は波数をあらわし、電子のエネルギー E と、

$$k = \sqrt{2mE}/\hbar$$

の関係にある。この(E2)式の解の物理的解釈は散乱体の間で ∞ 回の多重散乱の後、到達されるバランス状態である。すなわちある点 \vec{r} での振幅 $\varphi(\vec{r})$ が入射波 $\varphi^0(\vec{r})$ と全散乱体 d^3r' からの散乱波を重ね合わせたものに等しくならねばならない。これが各散乱体について一様に成り立つように(E2)を解いて解を決める。(E2)式では散乱体として体積素 d^3r' をとっているが、実際

のモデルでは散乱体として原子をとる[2]。

各散乱体からの散乱は以下のように求める。平面波が散乱体に入射するときを考える。平面波は部分波に展開されているものとする。各方位量子数 l について、電子が球対称ポテンシャル U を持つ原子により散乱されることを考える。このとき散乱により位相のずれ δ_l が生じる。ポテンシャルが球対称だから波動関数は、動径方向と角度方向に分離できる。動径方向の波動関数を $R_l(r)$ とかき、 $\chi_l(r) = R_l(r)/r$ とする。このとき $\chi_l(r)$ は以下の微分方程式を満たす。

$$\left(\frac{d^2}{dr^2} - \frac{l(l+1)}{r^2} + k^2 \right) \chi_l(r) = U(r) \chi_l(r)$$

位相のずれ δ_l は、

$$\sin \delta_l = - \int_0^\infty U(r) \chi_l(r) r J_l(r) dr$$

をみたす。ここで、 J_l は球ベッセル関数である。この式からポテンシャルの情報は位相のずれに埋め込まれるとわかる。位相のずれが分かれば散乱因子、

$$f(\theta) = \frac{1}{2ik} \sum_{l=0}^{\infty} (2l+1) (\exp(2i\delta_l) - 1) P_l(\cos\theta)$$

によって正確な散乱振幅がわかる。ここで、 P_l はルジャンドル多項式である。

電子波は部分波展開されており、原子 X ごとに s 波、 p 波・・・の振幅の集合 $(A_s^X, A_p^X, \dots) = (A_i^X)$ が $\varphi(\vec{r})$ をあらわすと考え。ここで、原子 X による散乱により (A_i^X) は $\vartheta((A_i^X))$ と変わるとする。散乱因子から $\vartheta((A_i^X))$ は計算できる。各散乱体について散乱波を収束するまで繰り返し計算すれば(E2)式の物理的解釈に合致する。つまり以下のように散乱振幅を求めていく。添え字 X, Y は原子をあらわすものとする。 i で繰り返しの回数をあらわすとする。 $i=0$ では各原子まわりの $(A_{i,0}^X)$ は入射波のそれが対応する。 $i=1$ では、ある原子 Y に注目すれば、

$$(A_{i,1}^Y) = \sum_X \vartheta((A_{i,0}^X)) + (A_{i,0}^Y) \quad (2.2)$$

と書ける。右辺一項目の和は全原子をわたり、各原子からの散乱波をあらわす。第二項目は入射波である。回折スポット K では入射波の項を除いた波動関数、

$$(A_{i,1}^K) = \sum_X \vartheta((A_{i,0}^X))$$

が対応する。この振幅の大きさが回折強度である。 $i=2$ では上の(2.2)式から新たに $(A_{i,1}^X)$ を求め、まったく同様のことをする。このサイクルを収束するまで繰り返す。これで回折強度が求まる。

実際の結晶では格子振動が存在するので、この項も考慮する。格子振動の寄与はデバイ-ワラー因子で入れる。これを入れると散乱因子は以下のように変更される。

$$f(\theta) \rightarrow f(\theta) \exp(-2M)$$

$$M = 2k^2 \cos^2 \theta \frac{3\hbar^2 T}{M_X k_B \Theta_D^2}$$

ここで、 T は実験温度、 M_X は原子 X の質量、 k_B はボルツマン定数、 Θ_D はデバイ温度である。

テンソル LEED 法

図 E.6 に動力学理論を用いた構造解析の手順を示す。この問題点は構造パラメータを変化させるたびに、動力学理論による I-V 曲線の計算を実行しなければならず、構造決定にはかなりの時間が必要になる。

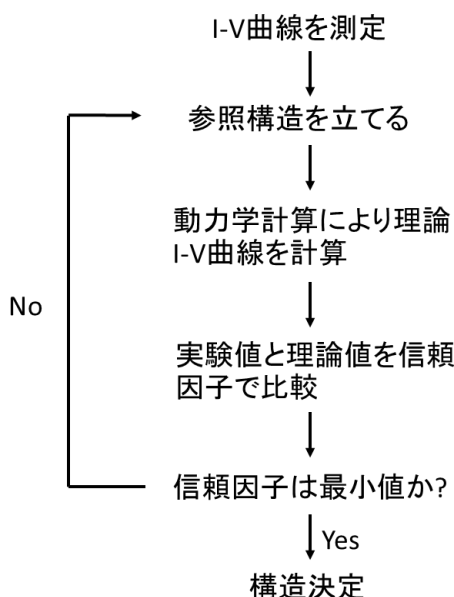


図 E.6 LEED による構造解析の流れ

信頼因子とは実験 I-V 曲線と理論 I-V 曲線の合致具合を示す指標である。

テンソル LEED 法では、構造を変化させるたびに動力学計算が必要であったところを、摂動法を用いることで計算量を軽減し、しかも自動的に最適構造を求められるように工夫されている。

テンソル LEED 法では、原子が参照構造から変位した新しい構造に対して原子は元の位置に残ったままで、ポテンシャルが球対称から変化したものとして散乱振幅の計算を行う。参照構造からの変位 $\delta \mathbf{r}$ が小さいときには、散乱振幅の変化は、参照構造のみに依存するテンソル $F_{X,lm,l'm'}$ と、変位 $\delta \mathbf{r}$ に依存するテンソル $S_{X,lm,l'm'}$ の積の和として与えられる[5]。添え字 X は原子を区別するものである。 $F_{X,lm,l'm'}$ は各方位量子数に対する位相のずれと、参照構造における各回折スポットの散乱振幅によって決まる量であり、参照構造からの変位 $\delta \mathbf{r}$ には依存しない。一方で $S_{X,lm,l'm'}$ は参照構造からの変位 $\delta \mathbf{r}$ のみで決まる量である。

この方法では次のようにして散乱振幅の計算を行う。

- (1) ある参照構造に関して、動力学理論により散乱振幅を計算する。この際に得られる、 $F_{X,lm,l'm'}$ と表示されるテンソルをメモリーに保存する。
- (2) 参照構造からの変位に対し、 $S_{X,lm,l'm'}$ なる項を計算し、散乱振幅の変化分である $\delta A_{\mathbf{g}}$ を計算する。

この方法を用いれば信頼因子 R を原子の位置の参照構造からの変位 δr の関数としてあらわすことができる。すなわち $\delta r = 0$ のとき R が最小であるならば、それが最適構造である。図 E.7 にテンソル LEED 法を用いた場合の構造解析の流れを示す[5]。ここで $\delta r \neq 0$ の場合は新たに参照構造を立てねばならないが、 R を最小にする δr は摂動計算によりわかっているので、新しい構造は元の参照構造の原子位置から δr だけずらした構造を使えばよい。また複雑な構造の場合には、いくつかの異なる参照構造を用意し、それぞれの構造を最適化したときの R の値を比べる。こうすれば R が local minimum となることを防ぐことができる。

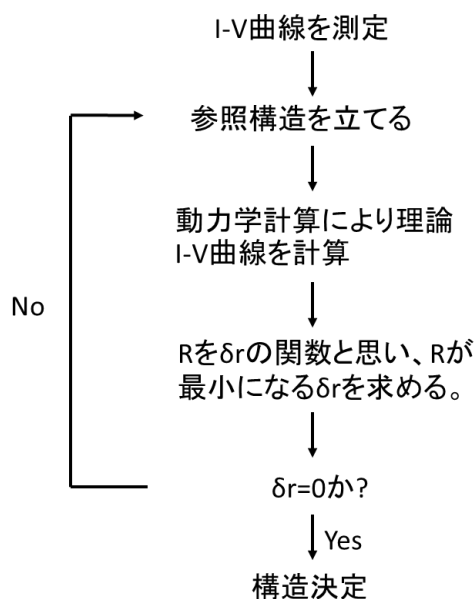


図 E.7 テンソル LEED 法を用いた構造解析の流れ

E.1.2 全反射高速陽電子回折(TRHEPD)

TRHEPDとは、RHEEDの陽電子バージョンである。電子は結晶中でのポテンシャルが負であるのでRHEEDでは電子は表面から5層程度、物質内部に入り込む。陽電子は電子の反粒子で、電荷が+であるため結晶中でのポテンシャルが正である。そのため陽電子を表面すれすれに入射すると全反射を起こす[6]。全反射の条件は以下の式で表わされる。

$$\theta < \sin^{-1} \sqrt{eV/E}$$

θ は入射角、 e は電荷素量、 V は平均内部ポテンシャル、 E は陽電子のエネルギーである。臨界角はたとえば、Si(111)($V=12$ V)で $E=10$ keVのときは 2° である。これはX線の全反射の臨界角に比べてはるかに大きい値である。そのため陽電子を表面すれすれに入射させれば最表面の情報のみを抽出することが出来る。ゆえに、TRHEPDは非常に表面敏感な測定手法である。

陽電子は80億ボルト程度に加速した電子をタンタルなどの重い金属に入射することにより得られる。電子が金属結晶に入射すると制動放射により金属内で光子(ガンマ線)が生成する。その光子から電子と陽電子が対生成する。こうして生成した高エネルギーの陽電子を厚さ数十 μm のタングステン箔に入射することで数eVまで減速する。陽電子に対して物質は負の仕

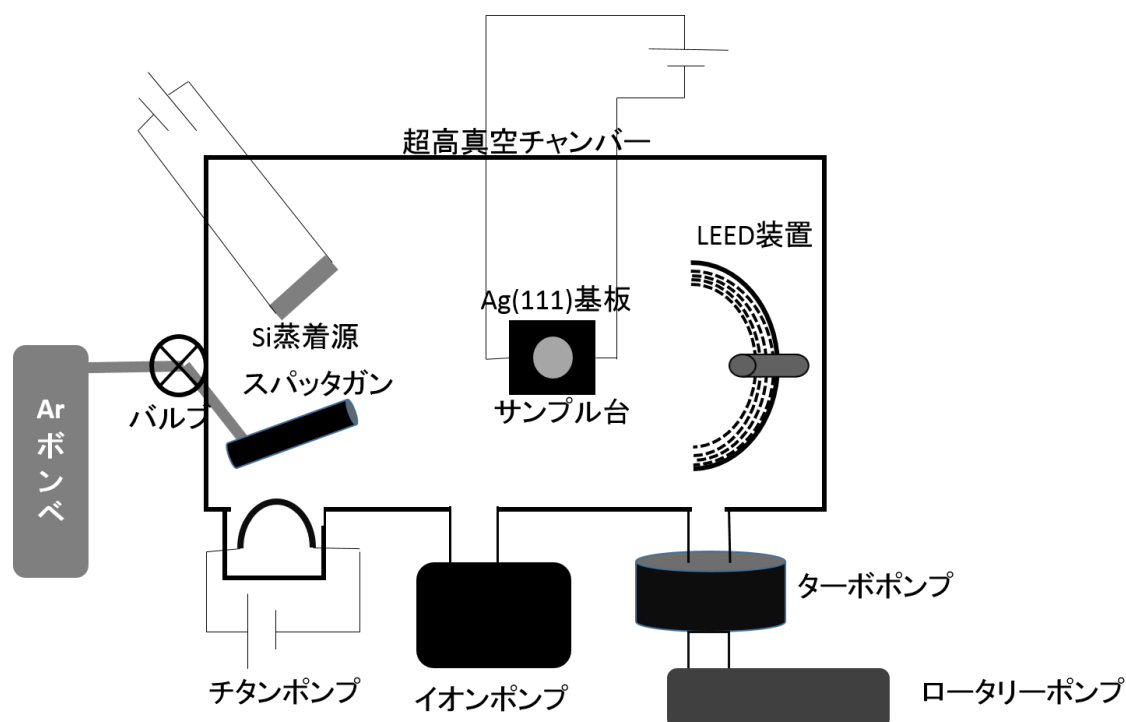
事関数を持つので、タングステン箔中で減速された陽電子は負の仕事関数により真空中に自然に放出される。この陽電子は電場によってタングステンの表面から引き出される。そしてウェネルト電極によって収束さる。その後、陰極、静電レンズ、モノクロメータを通してエネルギーの揃ったビームとして形成される[7]。

E.2 実験装置概略

本研究では、超高真空中で測定可能なLEED装置を用いた。この節ではその装置の概略を述べる。

図3.1に本研究で用いた装置の概略を示す。チャンバーにはターボ分子ポンプ、スパッタイオンポンプ、チタンサブリメーションポンプが取り付けられており、 3×10^{-8} Pa以下の超高真空を保っている。

試料導入あるいは修理などでチャンバーを大気にさらした場合は、ターボ分子ポンプで真空引きしながら、解放して再び閉め直した部分にエタノールをかけることでリークをチェックする。このときチャンバー内の真空度に変化がなければリークはないと判断してよい。真空度が上昇する場合はリークがある証拠なので、再び窒素ガスを導入し大気圧に戻してから、閉め直さなければならない。リークチェックが完了したら次に装置全体にヒーター線を巻き、 100°C から 150°C 付近で数日間ベーキングし、内壁に付着した水分などを取り除く。ベーキングを終えたら装置全体が冷え切る前に真空系のフィラメントなどの脱ガスを行う。ここでスパッタイオンポンプやチタンサブリメーションポンプを併用するとさらに装置内の圧力を下げることが可能である。ベーキング終了時には 3×10^{-8} Pa以下の超高真空に達する。



図E.1 測定装置概略

補遺E参考文献

- [1] G. Attard and C. Barnes, *Surfaces* (OXFORD SCIENCE PUBLICATIONS, 1998).
- [2] 神戸恭三郎, 日本結晶学会誌 **16**, 209 (1974).
- [3] P. J. Rous, J. B. Pendry, D. K. Saldin, K. Heinz, K. Müller, and N. Bickel, Phys. Rev. Lett. **57**, 2951 (1986).
- [4] M. A. Van Hove, W. H. Weinberg, and C.-M. Chen, *Low-Energy Electron Diffraction* (Springer, Berlin, 1986).
- [5] 河津璋, 坂間弘, 西片一昭, 日本結晶学会誌 **36**, 209 (1994).
- [6] A. Ichimiya, J. Surf. Analysis **18**, 114 (2011).
- [7] A. Ichimiya, J. Surf. Analysis **18**, 182 (2012).

研究業績

本研究に関する発表論文

第2章 代数的整数論を応用した2次元格子整合理論

[1] K. Kawahara, R. Arafune, M. Kawai, and N. Takagi, “Pragmatic Application of Abstract Algebra to Two-Dimensional Lattice Matching”, e-J. Surf. Sci. Nanotech. **13**, 361-365 (2015).

第3章 Ag(111)単結晶上のシリセンの構造

3.3節 Ag(111)上シリセンの成長

[2] R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, “Structural transition of silicene on Ag(111)” Surf. Sci. **608**, 297-300 (2013).

3.4節 単層構造(4×4 相)の構造解析

[3] K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C. L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, and N. Takagi, “Determination of atomic positions in silicene on Ag(111) by low-energy electron diffraction”, Surf. Sci. **623**, 25-28 (2014).

3.5節 多層構造($4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3}$ 相)の構造解析

[4] K. Kawahara, T. Shirasawa, C.-L. Lin, R. Nagao, N. Tsukahara, T. Takahashi, R. Arafune, M. Kawai, N. Takagi, “Atomic structure of “multilayer silicene” grown on Ag(111): dynamical low energy electron diffraction analysis”, Surf. Sci. **651**, 70-75 (2016).

参考論文

[5] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, “Structure of Silicene Grown on Ag(111)” Appl. Phys. Express **5**, 045802 (2012).

[6] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, and N. Takagi, “Substrate-Induced Symmetry Breaking in Silicene” Phys. Rev. Lett. **110**, 076801 (2013).

[7] N. Takagi, C.-L. Lin, K. Kawahara, E. Minamitani, N. Tsukahara, M. Kawai, and R. Arafune, “Silicene on Ag(111): Geometric and electronic structures of a new honeycomb material of Si”, Prog. Surf. Sci. **90**, 1-20 (2015).

[8] C.-L. Lin, T. Hagino, Y. Ito, K. Kawahara, R. Nagao, M. Aoki, S. Masuda, R. Arafune, M. Kawai, N. Takagi, “Spectroscopic Identification of Ag-terminated “Multilayer Silicene” Grown on Ag(111)”, J. Phys. Chem. C **120**, 6689-6693 (2016).

本研究に関する学会発表

国内学会

・口頭発表

[1] 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)基板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) 2012 年 9 月 9 日

[2] 川原一晃、林俊良、荒船竜一、中村耕太郎、長尾遼、塚原規志、高木紀明、川合眞紀、
"Ag(111)基板上に作製したシリセン多層膜の構造"

日本物理学会 2013 年年次大会 (広島大学) 2013 年 3 月 27 日

[3] 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) 2013 年 9 月 26 日

[4] 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) 2014 年 9 月 8 日

[5] 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(京都、関西セミナーハウス) 2014 年 12 月 5 日

[6] 川原一晃、望月出海、白澤徹郎、林俊良、長尾遼、荒船竜一、川上直也、和田健、塚原規志、高橋敏男、兵頭俊夫、川合眞紀、高木紀明、
"Ag(111)上シリセンの成長様式"

日本物理学会 2015 年秋季大会 (関西大学千里山キャンパス) 2015 年 9 月 16 日

[7] 川原一晃、白澤徹郎、林俊良、荒船竜一、長尾遼、塚原規志、高橋敏男、川合眞紀、高木紀明、
"Ag(111)上に成長させた多層シリセンの構造"

第 35 回表面科学学術講演会 (つくば市つくば国際会議場) 2015 年 12 月 3 日

[8] 川原一晃、白澤徹郎、林俊良、長尾遼、塚原規志、高橋敏男、荒船竜一、川合眞紀、高木紀明、
"Ag(111)単結晶上に作製した多層シリセンの構造"

日本物理学会 2016 年年次大会 (東北学院大学泉キャンパス) 2016 年 3 月 19 日

・ポスター発表

[9] 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ーピー2013 (三島) 2013 年 12 月 6 日

[10] 川原一晃、白澤徹郎、林俊良、長尾遼、塚原規志、高橋敏男、荒船竜一、川合眞紀、高木紀明、
"Ag(111)上に作製した多層シリセンの構造"

表面界面スペクトロスコーピー2015 (埼玉県嵐山町 国立女性教育会館) 2015 年 11 月 27 日

[11] 川原一晃、荒船竜一、川合眞紀、高木紀明
"代数的整数論に基づいた 2 次元格子整合理論"

第 6 回真空・表面科学若手研究会 (つくば市物質・材料研究機構) 2015 年 12 月 4 日

[12] 川原一晃、荒船竜一、川合眞紀、高木紀明

“代数的整数論を応用した 2 次元格子整合理論”

日本物理学会 2016 年秋季大会 (金沢大学) 2016 年 9 月 13 日

国際学会

・ポスター発表

[13] K. Kawahara, C.-L. Lin, R. Arafune, N. Tsukahara, N. Takagi, M. Kawai,

“Structure property of silicene on Ag(111)”

14th International Conference on Vibrations At Surfaces, Kobe, Japan, September 26th 2012.

[14] K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C.-L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, N. Takagi,

“Structure Determination of Silicene on Ag(111) by Dynamical Low Energy Electron Diffraction”

12th International Conference on Atomically Controlled Surfaces, Interfaces and Nanostructures, Tsukuba, Japan, November 8th 2013.

[15] 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, Hokkaido, Japan, January 16th 2014.

[16] 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 Surfaces, Warwick University, Coventry, UK, July 21th 2014.

[17] 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, Matsue, Japan, November 3rd 2014.

[18] K. Kawahara, R. Arafune, M. Kawai, N. Takagi,

“Application of algebraic number theory to 2-dimensional lattice matching”

10th International Symposium on Atomic Level Characterizations for New Materials and Devices '15, Matsue, Japan, October 28th 2015.

[19] K. Kawahara,

“Structure of silicene grown on Ag(111)”

8th HOPE MEETING with Nobel Laureates, Tsukuba, Japan, March 8th 2016.

受賞歴

[1] 修士論文優秀賞

東京大学新領域創成科学研究科物質系専攻にて(2014 年 3 月).

[2] 新領域創成科学研究科長賞

東京大学新領域創成科学研究科にて(2014 年 3 月).

[3] 表面界面スペクトロスコープ2014 Student Prize

表面界面スペクトロスコープ2014 にて(2014 年 12 月 6 日)

プログラム採用歴

[1] 日本学術振興会特別研究員 DC2

平成 27 年 4 月 1 日～平成 29 年 3 月 31 日

[2] JSPS HOPE fellow (日本学術振興会)

平成 28 年 3 月 11 日

[3] 東京大学 Future Faculty Program (FFP) 修了

平成 27 年 7 月 2 日 (第 7 期 302 号)

外部資金獲得状況

科学研究費補助金 特別研究員奨励費

「14 族元素からなる 2 次元ハニカムシートの物性開拓」 (研究代表)

2015 年度 : 900 千円、2016 年度 : 800 千円

謝辞

研究を行うにあたり、全てにおいて不慣れであった私を指導し、また支えてくださった数多くの方々に深く感謝の意を表します。

なかでも川合眞紀教授には素晴らしい実験環境を提供していただき、また、私生活においてもいつも優しいお言葉をかけていただきましたことを深く感謝しております。高木紀明准教授には全く何も分からない状態で研究生生活を始めた私に数々のご指導を賜りましたことを深く感謝いたします。数々の助言のおかげで研究を進めていくことができました。塚原規志助教には、実験や研究生生活に関する様々なアドバイスをいただき、また実験装置について基本からご指導をいただき感謝いたします。荒船竜一博士には、数々のご助言をいただき、また測定装置の扱いにとまどう私に丁寧に指導をしていただき感謝いたします。林俊良特任助教には、同じくシリセンの研究を行う者として研究の進め方やディスカッションのためにお忙しい時間を割いていただき感謝いたします。秘書の和泉嘉枝さんには研究室での生活を事務的な面でも心の面でも支えていただき本当に感謝いたします。

本研究における、**LEED I-V** 曲線を用いたシリセンの構造解析(第3章4節、5節)は東京大学物性研究所、高橋研究室との共同研究です。高橋敏男教授(現東京学芸大)には素晴らしい実験環境を提供していただき、また忙しい合間をぬってディスカッションにお付き合いいただきましたことを深く感謝しております。白澤徹郎助教(現産総研)には実験装置の使い方から解析の手法まで丁寧に指導していただき感謝しております。またディスカッションに時間を割いていただき深く感謝しております。おかげで博士論文として研究をまとめることができました。

本研究における、**TRHEPD** を用いたシリセンの成長様式の調査(第3章3節)は東京大学物性研究所、高橋研究室と高エネルギー加速器研究機構、陽電子グループとの共同研究です。陽電子グループの兵頭俊夫教授には素晴らしい実験環境を提供していただき、また陽電子回折の知識を授けていただいたことを深く感謝しております。和田健博士には陽電子の発生方法や陽電子の応用などの興味深いお話を聞かせていただきましたことに感謝しております。望月出海博士には実験装置の使い方を丁寧に指導していただきましたことを感謝しております。また高エネ研での研究生生活などについての興味深いお話を聞かせていただき感謝しております。

本研究における、多層構造の **EELS** 測定は、東大物性研の吉信研究室との共同研究です。吉信淳教授には素晴らしい実験環境を提供していただき、また実験中にお声かけをいただきましたことを深く感謝しております。向井孝三博士には装置の使い方を一からご教授いただき深く感謝しております。また、トラブルにも丁寧に対処いただきましたことを深く感謝いたします。

川合・高木研究室の学生の皆様にもお世話になりました。平岡諒一先輩、太田奈緒香先輩、木内久雄先輩、今井みやび先輩には研究室生活を送る上での心構えや、研究への向きあい方を教えてくださいまして感謝いたします。そして同期の中澤武夫君、中村耕太郎君、柚木崎

航平君の存在はとても励みになるものでした。感謝いたします。また、後輩の長尾遼君、川上直也君は同じシリセンの研究を行う学生として、ディスカッションに付き合いいただきまして、感謝しております。また、私の数学談義を嫌な顔せず聞いていただき感謝しております。後輩の吉村誠人君はプロ野球や大相撲談義に付き合いいただき感謝しております。良い息抜きになりました。また理研、SPRING-8 のスタッフの皆様、学生の皆様には研究生生活における様々な知的刺激をいただき、研究に対するモチベーションが高まりました。

本研究は、日本学術振興会の科学研究費補助金(特別研究員奨励費 15J01086)の助成を受けています。日本学術振興会の皆さまには金銭的補助や事務処理などでお世話になりました。深く感謝しております。

最後になりましたが、研究生生活及び私生活を支えてくださった家族、友人、関わってくださった全ての方々に深く感謝の意を表します。