

【背景】

炭素 (C) 原子 1 層だけが亀の甲状に並んだシート、グラフェンは、2004 年の発見 (2010 年ノーベル物理学賞) 以来、基礎科学的な興味および高速電子デバイスへの応用を可能とするために広く研究されています。これに触発されて、炭素と同じ 14 族の元素であるシリコン (Si、ケイ素) についても、同様なシート状の構造をしたシリセンができないか、活発な探索がされてきました。同時に理論的な研究も行われ、ダイヤモンド型構造以外に層状構造 (グラファイト型構造) を持つ炭素と違って、ダイヤモンド型構造しかないシリコンでは、1 層だけ取り出すことができてもグラフェンのように全くの平面ではなく、凹凸のある構造 (バックリング構造) をしているはずだとされています。

近年、蒸発させたシリコンを温度を制御しながら銀単結晶表面に付着 (蒸着) させることにより、シリセンを作る方法が見いだされました。走査トンネル顕微鏡 (STM) 像による観察により、それが 4×4 構造の対称性を持っていることは確認されました。一方、理論計算によると銀単結晶表面上のシリセンも凹凸のある構造をしている (図 1) ことが予測されていましたが、その詳細やシリコン原子と基盤の銀原子との距離などの実験的な情報は得られていませんでした。

グラフェンやシリセンのような電子デバイス材料の研究開発には、物質表面の構造や機能を原子レベルで解析できる手法が必須です。原子力機構では、1998 年以来アイソトープ $^{22}\text{Na}^{*5}$ 陽電子源を用いた反射高速陽電子回折 (以下「RHEPD」) の開発に成功し、物質表面の研究に応用してきました。一方 KEK では、加速器から発生する陽電子ビームを物質科学に応用するための低速陽電子実験施設においてビーム強度増強のための改造が行われ、2010 年にこれまでの 10 倍の強度増強に成功し、世界最高強度のエネルギー可変低速陽電子ビームを発生できる施設となりました。これは、 ^{22}Na を用いた陽電子源に比べ約 100 倍の強度に相当します。そこで、RHEPD の手法をさらに発展させるために、KEK 及び原子力機構は、反射高速陽電子回折実験ステーションを共同で整備してきました。そして 2011 年には陽電子に独特の方法によるビームの輝度増強を実現し、データの質を向上させました。原子力機構で育てられてきた強力な表面解析手法の飛躍的な発展が、高強度陽電子ビームを利用できる KEK の施設に託されたと言えます。

【研究内容と成果】

研究グループは、シリコン (111) 表面上に形成される 7×7 再構成表面上に 20 原子層の銀単結晶薄膜を成長させ、その上にシリコンを蒸着することでシリセンを作製しました。

次に、1 原子層のシリセンを成長させて、RHEED^{*2} を用いて 4×4 対称性を確認しました。銀単結晶上に蒸着したシリコンは、シリセンとは異なる構造になることがあります。ここで作成したシリセンも、シリセンとは異なる $\sqrt{13} \times \sqrt{13}$ 対称性を持つ構造が 5% 程度混在していましたが、解析結果への影響は無視できる程度のものでした。

このシリセンについて、世界最高強度の陽子ビームをエネルギー10keV ですれすれの視射角^{*6}で入射し、視射角を変えながら ($\theta = 0^\circ \sim 6^\circ$) RHEPD パターンを測定しました (図2)。シリセン表面構造の詳細な原子位置を決定するためデータ解析はパターンの正反射スポット強度を視射角の関数としてプロットしたロックキング曲線^{*7}によって行いました。

今回のロックキング曲線は、一波条件の測定と多波条件の測定を使い分けました。前者は、陽電子ビームを対称性の悪い方向から入射する測定で、表面に垂直な原子座標に敏感です。後者は、対称性の良い方向から入射する測定で、表面に平行な原子座標に敏感です (図3)。

本研究では、まず表面に垂直な原子座標に敏感な一波条件で測定したロックキング曲線 (図4) を解析しました。その結果、確かにこのシリセンは凹凸構造をしていること、そして、上に変位しているシリコン原子の層と下に変位しているシリコン原子の層の間の距離 (Δ) が 0.83 \AA であり、下の層のシリコン原子と銀単結晶表面との距離 (d) が 2.14 \AA であることがわかりました。次に、表面に平行な原子座標に敏感な多波条件 ($[11\bar{2}]$ 方位からの入射) で測定したロックキング曲線 (図5) を解析しました。その結果、 4×4 対称性を作っているシリコン-シリコン結合の間の角度 (α 、 β) が 112° と 119° の2種類になることで凹凸構造を作っていることがわかりました。これらの値は、理論値 ($\Delta = 0.78 \text{ \AA}$ 、 $d = 2.17 \text{ \AA}$ 、 $\alpha = 110^\circ$ 、 $\beta = 118^\circ$) を支持する結果です。

【本研究の意義、今後の展望】

シリセンは、グラフェンと並び次世代省エネデバイスの作製の根幹をなす新物質の有力な候補とされています。今回、シリコンの新素材であるシリセンの詳細な原子配置が実験的に解明されたことにより、応用上重要な電気伝導特性などの物性の深い理解に貢献するものと期待されます。

また、高強度の高品質陽電子ビームを用いた回折法が物質最表面の構造決定に有効であることが示されました。特に絶縁体の最表面を決定する有効な手段として、今後多方面への起用が期待されます。

雑誌名 : *Physical Review B* (オンライン版 : 11月15日号)

論文題名 : "Structure of silicene on a Ag(111) surface studied by reflection high-energy positron diffraction" (和訳 : 反射高速陽電子回折による銀(111)表面上のシリセンの構造の研究)

著者名 : Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso

DOI: 10.1103/PhysRevB.88.205413

【参考図】

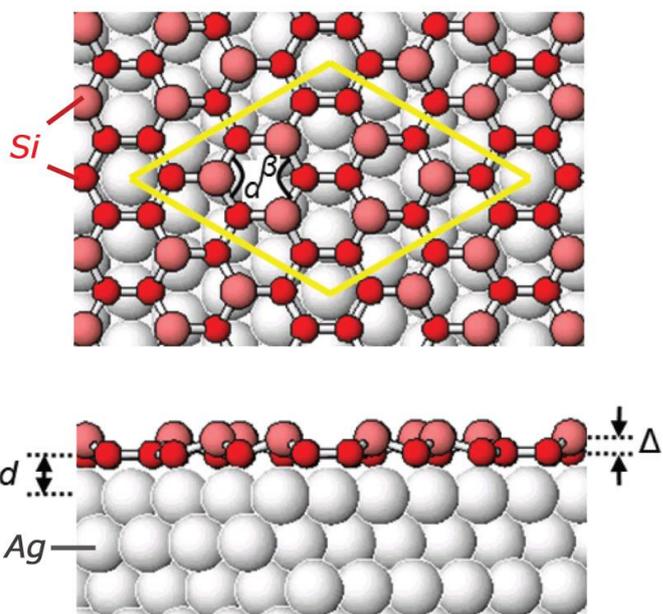


図1 銀単結晶表面上のシリセンの構造（上：平面図と下：側面図）

銀（灰色）の（111）表面上に成長させたシリコン（赤色、薄赤色）のシート状結晶。黄色で囲われた範囲が結晶格子の最小単位。側面からみると、ジグザクとした凹凸構造をしており、上位に6原子、下位に12原子あることが理論的に予測されていた。

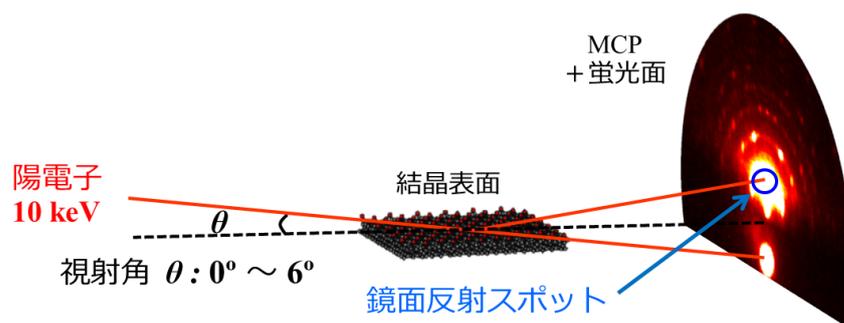


図2 RHEPD パターンの測定

エネルギーと方向のそろった質の高い陽電子ビームを表面すれすれの視射角で入射し、反対側のマルチチャンネルプレート（MCP）で検出して信号を増幅し、その背後に置いた蛍光面を光らせて CCD カメラで撮影する。視射角 θ を変えながらこのようなパターンを測定し、 θ の関数として鏡面反射（正反射）スポットの強度をプロットするとロッキング曲線が得られる。

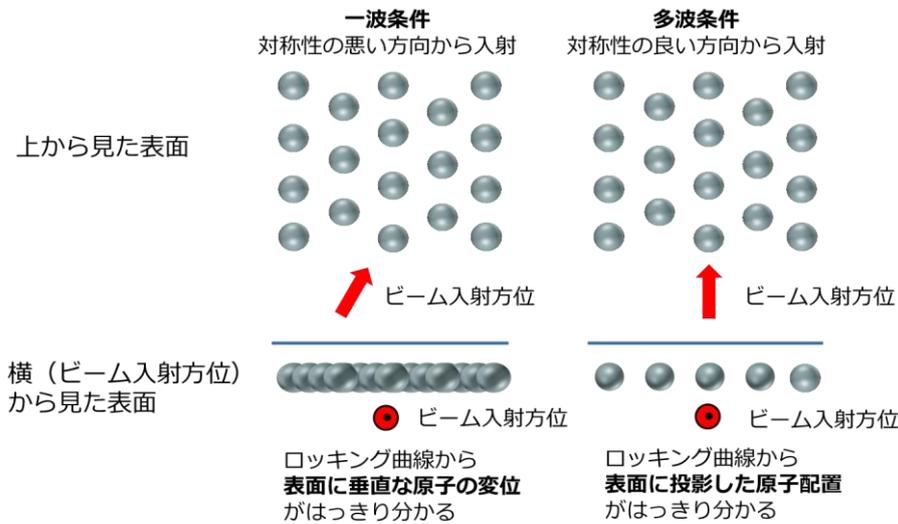


図3 RHEPD 測定の一波条件と多波条件

一波条件では、対称性の悪い方向から陽電子を入射するので、陽電子から見た表面原子の配列が重なって平均化され、1枚の層に見えるため、ロックイン曲線は、面に垂直な方向の原子位置に敏感になる。一方、多波条件では、対称性の良い方向から入射するため、表面に平行な原子位置にも敏感になる。一波条件で決めた面に垂直な位置を前提として多波条件で面内の位置を決めることで、どちらの方向についても正確な位置を決めることができる。

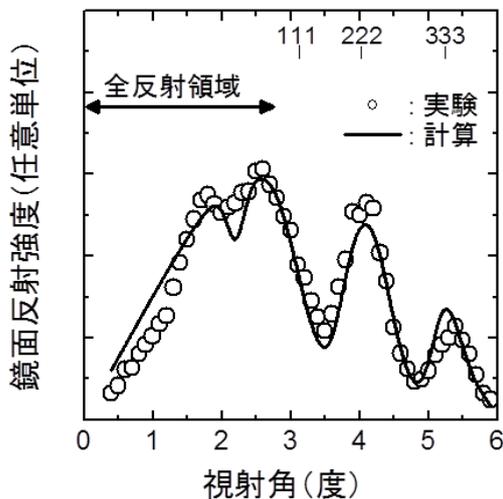


図4 銀単結晶上のシリセンに対する RHEPD パターン鏡面反射スポットのロックイン曲線（一波条件）

この測定が、面に垂直な原子位置に敏感なことを利用して、図1の Δ と d を決めた。実験へのフィットを最適化させた計算の結果は、理論で予測された値とよく一致している。

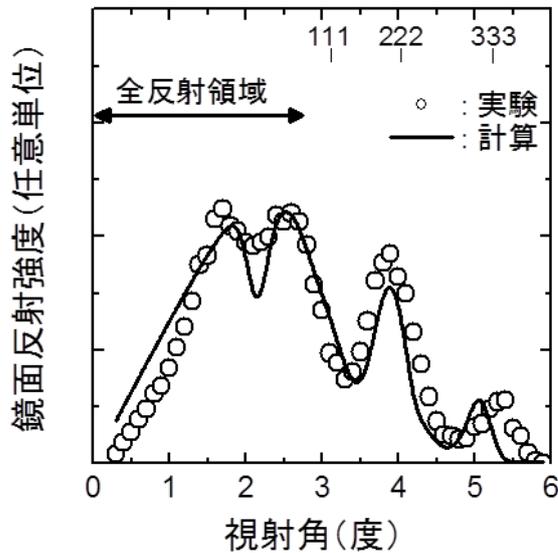


図5 銀単結晶上のシリセンに対する RHEPD パターン鏡面反射スポットのロッキング曲線（多波条件）

この測定が、面に平行な原子位置に敏感なことを利用して、図 1 の α と β を決めた。図 4 で得られた Δ と d の値を前提として実験へのフィットを最適化させた計算の結果は、理論で予測された値とよく一致している。

【用語解説】

※1 陽電子

素粒子の 1 種。電子の反粒子で、電荷が正であること以外は電子と全く同じ性質をもっている。通常は ^{22}Na などの放射性アイソトープから得られるが、高強度のビームを作るときは、電子リニアック（加速器の一種）等を用いる。

※2 反射高速陽電子回折（RHEPD）、反射高速電子回折（RHEED）

結晶表面にすれすれの角で入射してその回折パターンから表面の電子配置を調べる反射高速電子回折（RHEED）の陽電子版。Reflection High-Energy Positron Reflection の頭文字をとって RHEPD と略称される。日本の科学者によって提唱され（名古屋大学：一宮彪彦）、実証された（原子力機構：河裾厚男・岡田漱平）。RHEPD では、エネルギー10keV 程度の質の良い陽電子ビームを試料表面にすれすれの角（視射角 $\theta = 0^\circ \sim 6^\circ$ ）で入射する。表面構造の対称性を確認するだけなら、主要な上面構造解析法のどれを用いても簡単にできるが、詳細な原子位置を決定するのは容易なことではない。最表面に極めて敏感な陽電子ビームの利用により、この分野の発展が期待されている。

※3 シリセン

元素周期表においてシリコンが炭素と同じ 14 族にあることから、グラフェンと同じように存在するのではないかと期待されていた 2 次元層状物質。2012 年に、銀 (111) 面上に作る方法が確立された。特性の研究はこれからであるが、グラフェンと同様の優れたエレクトロニクス特性が期待されている。

※4 グラフェン

炭素の層状物質であるグラファイトの 1 層のみから成る二次元物質。2004 年に、グラファイトの層をセロハンテープではがすという意外な方法が発表されて話題になり、2010 年にはその発見者にノーベル物理学賞が授与された。電子が高速で移動することや、電子スピンの状態が安定に保持されることがわかり、高速デバイスやスピントロニクスの材料として期待されている。

※5 ^{22}Na

ナトリウム-22。通常のコナトリウムの原子核が陽子 11 個と中性子 12 個から成るナトリウム-23 であるのに対して、このアイソトープの原子核は陽子 11 個と中性子 11 個を含む。半減期 2.6 年で β プラス崩壊 (陽電子を放出する崩壊) をして、安定な ^{22}Ne (ネオン-22) になる。物性実験に利用する陽電子源として広く用いられている。

※6 視射角

光や粒子のビームを結晶表面に入射するとき、表面に垂直な法線とビームの間の角を入射角というのに対し、表面とビームの間の角を視射角という。入射角と視射角は互いに余角 (合計が 90° になる 2 角) の関係にある。表面すれすれに陽電子を入射する RHEPD では、通常、視射角を用いて入射方向を表す。

※7 ロッキング曲線

入射方向を変えながら回折パターンを観測し、特定のスポットの強度を入射角または視射角の関数としてプロットした曲線。X 線回折や電子線回折でも用いられ、表面構造や結晶構造を解析する。RHEPD のロッキング曲線では、一波条件の測定と多波条件の測定を使い分ける。前者は、陽電子ビームの入射方向を対称性の悪い方向から入射する測定で、表面に垂直な原子座標に敏感である。後者は、積極的に対称性の良い方向から入射する測定で、表面に平行な原子座標に敏感である。