

Ag(111)上多層シリセンの価電子構造

(東大院・総合文化¹, 東大院・新領域², 物材研³)

○萩野勇志¹, 林 俊良², 伊藤佑次朗¹, 長尾 遼², 川原一晃², 荒船竜一³,
川合真紀², 高木紀明², 青木 優¹, 増田 茂¹

Valence electronic structure of multilayer silicene on Ag(111)

(¹Graduate School of Arts & Sci., Univ. of Tokyo, ²Graduate School of Frontier Sci.,
Univ. of Tokyo, ³MANA-NIMS)

○Takeshi Hagino¹, Chun-Liang Lin², Yujiro Ito¹, Ryo Nagao², Kazuaki Kawahara², Ryuichi Arafune³,
Maki Kawai², Noriaki Takagi², Masaru Aoki¹, Shigeru Masuda¹

【序】シリセンはグラフェンの炭素原子をケイ素原子で置き換えた二次元ハニカム構造をもち、フェルミ準位(E_F)近傍でグラフェンと同様なコーン状のバンド分散や量子スピンホール効果などを持つ物質として期待されている。孤立シリセンは不安定であり、Ag(111)[1], Ir(111)[2]基板上などに成長させたシリセンが報告されている。現在Ag(111)基板上では単層シリセンと $(4/\sqrt{3} \times 4/\sqrt{3})$ 構造をとる多層シリセンが報告されている[3]。シリセン固有の物性を解明する上で、基板との相互作用が小さい多層シリセン表面の原子構造・電子構造を実験的に明らかにすることが重要であるが、その構造は未だ不明な点が多く、一層目の (4×4) シリセン層に対して二層目が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造を持つ bilayer model や二層目に Ag 原子が $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ 構造を取り存在する構造[4]等が提唱されている。そこで本研究では、表面数層の価電子状態を調べる紫外光電子分光(UPS), 最表面に選択的な手法である準安定原子電子分光(MAES)[5], 第一原理計算(DFT)を適用して、Ag(111)上多層シリセンの最表面の価電子構造の解明を目的とした。参照として表面構造が確立されている Si(111)- $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag 系の測定も行った。

【実験】実験には超高真空電子分光装置(base pressure: 6.0×10^{-11} Torr)[6]を用いた。Ag(111)基板とSi(111)基板は、Ar+スパッタリングと電子衝撃加熱(それぞれ ~ 770 K と ~ 1250 K)を繰り返すことで清浄化した。Ag(111)上多層シリセンは、 ~ 540 K に保持した基板上に、Si ウェハの通電加熱により生じた Si を蒸着して作製した。また、Si(111) $(\sqrt{3} \times \sqrt{3})$ -Ag 構造は Si 基板に Ag を室温蒸着した後、基板温度 ~ 670 K に維持して作製した。表面周期構造を低速電子回折(LEED)で評価した後、UPS と MAES の測定を行った。

【結果と考察】Fig. 1 に Ag(111)上多層シリセンの LEED 像, He I 共鳴線による UPS スペクトル, He*(2^3S)による MAES difference スペクトルを示す。スペクトルの横軸は基板のフェルミ準位(E_F)を

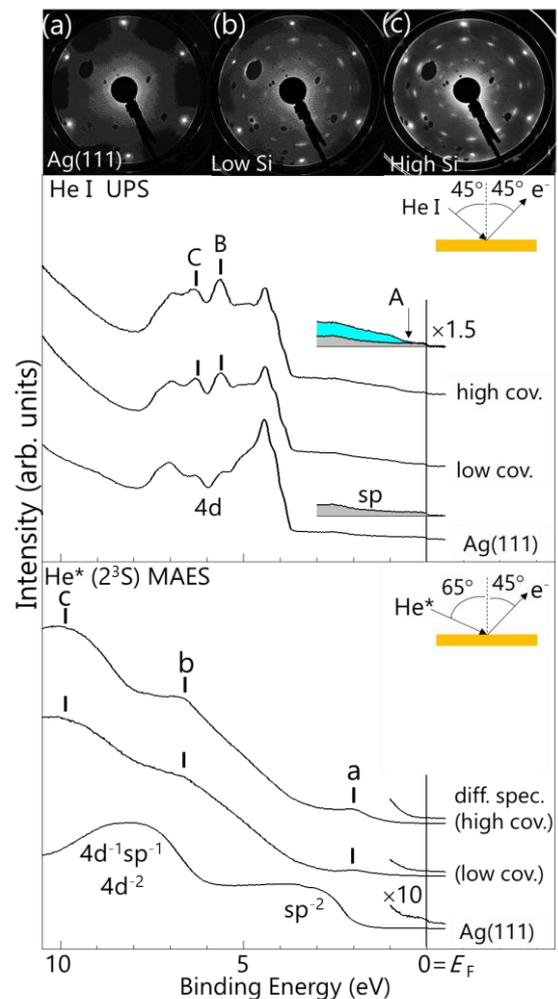


Fig. 1. Ag(111)清浄面及びAg(111)上多層シリセンのLEED像($E_p=55$ eV), UPS及びMAESスペクトル

基準とした結合エネルギー(E_B)を表す。Ag(111)では(1×1)のLEEDパターンが観測された(a)。シリセンが成長すると、Ag基板のスポットに加えて、多層シリセン由来の(4/√3×4/√3)パターンが出現し(b)、被覆率の増加と共に強度が増えた(c)。UPS スペクトルの特徴は以下の通りである。(i) Ag(111)清浄面では sp, 4d バンド由来の構造が確認された。(ii) 多層シリセンのドメイン増加に従い、A-C バンドが出現、Ag 4d バンドの構造が変化した。多層シリセンは均一相のドメインが小さく光電子分光による測定例が少ないため、帰属はまだ確立されていない。Bilayer model と Si(111)(√3×√3)-Ag 系における DFT 計算の結果から、A バンドは Si 3p と Ag 5s の混成状態に、B, C バンドは Ag 4d 状態に帰属した。次に、MAES スペクトルにおける特徴を示す。(i) Ag(111)表面では、He*は主に共鳴イオン化(RI)+オージェ中和(AN)過程で脱励起し、MAES スペクトルは UPS スペクトルとは対応しない。2つのブロードな構造は sp² と 4d¹sp⁻¹, 4d² 状態に帰属した。(ii) 多層シリセンが成長すると、 $E_B \sim 0.5$ eV からの立ち上がる a バンドと $E_B \sim 6.7$ eV に b バンドが現れた。これらのバンドは UPS スペクトルの A, C バンドとよく対応するので、He*はペニングイオン化(PI)過程で脱励起することがわかる。

Fig. 2 に Si(111)(√3×√3)-Ag 表面の UPS スペクトルと MAES スペクトルを示す。UPS では A'-D' バンドが出現した。DFT 計算の結果から A', B' バンドはそれぞれ Ag 5s, Si 3p の混成状態、Ag 5s 状態に、C', D' バンドは共に Ag 4d 状態に帰属した。MAES スペクトルでは a'-d' バンドが出現し、それぞれ UPS スペクトルに対応するので、He*は PI 過程により脱励起すると考えられる。従って、a バンドは Si 3p と Ag 5s の混成状態に、b', c' バンドは Ag 4d 状態に帰属した。b', c' バンド強度が UPS スペクトルに比べ弱いことから Ag 4d 状態は表面内部に局在していると考えられる。

最後に Fig. 3 に Ag(111)上の多層シリセンと Si(111)(√3×√3)-Ag 系の MAES スペクトルを並べて示した。観測された構造が3つの斜線領域で両者がよく対応し、Ag 4d 状態に由来する構造が確認されたことから、多層シリセンの最表面には Ag 原子が周期構造を取り、Si(111)(√3×√3)-Ag と非常に似た価電子構造を持つことが分かった。

【文献】

- [1] P. Vogt et al., *Phys. Rev. Lett.* **108**, 15501 (2012).
- [2] L. Meng et al., *Nano Lett.* **13**, 685 (2013).
- [3] R. Arafune et al., *Surf. Sci.* **608**, 297 (2013).
- [4] T. Shirai et al., *Phys. Rev. B* **89**, 241403(R) (2014).
- [5] Y. Harada, S. Masuda, H. Ozaki, *Chem. Rev.* **97**, 1897 (1997).
- [6] M. Aoki et al., *J. Electron Spectrosc. Relat. Phenom.* **156**, 383 (2007).

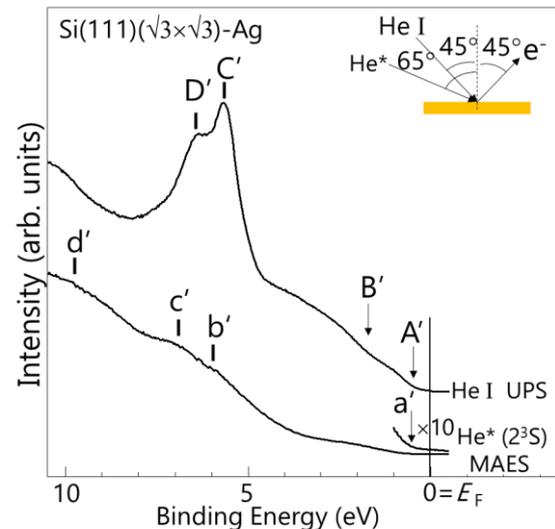


Fig. 2. Si(111)(√3×√3)-AgのUPS及びMAESスペクトル

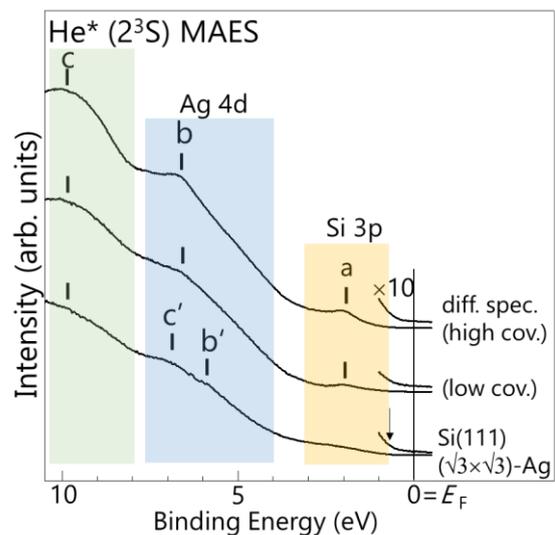


Fig. 3. Si(111)(√3×√3)-Ag及びAg(111)上多層シリセンのMAESスペクトル