

解説

## 銀単結晶表面に成長したシリセン

荒船竜一<sup>1\*</sup>, 林俊良<sup>2</sup>, 高木紀明<sup>2</sup>

<sup>1</sup> 物質・材料研究機構 国際ナノアーキテクトニクス研究拠点

〒 305-0044 茨城県つくば市並木1-1

<sup>2</sup> 東京大学大学院 新領域創成科学研究科

〒 277-8561 千葉県柏市柏の葉5-1-5

\*ARAFUNE.Ryuichi@nims.go.jp

(2014年9月16日受理: 2014年11月10日掲載決定)

銀表面上に成長したシリセン(シリコン原子による2次元ハニカム格子)の構造と、電子物性を紹介する。原理的にはシリセンはグラフェンと多くの点でエキゾチックな物性を共有するだけでなく、グラフェンでは達成できない量子物性の実現も期待できる。本稿ではこれまでに我々が行ってきたAg(111)上にSiを蒸着することによって得られるシリセンについて走査トンネル顕微鏡、低速電子回折、密度汎関数計算に基づく理論解析を通して得られたその幾何構造と電子物性について紹介する。Ag(111)上に自然界には存在しないシリセンが形成できることを示した。一方で、走査トンネル顕微鏡を用いたランダウレベル分光から、フリースタンディング・シリセン中に存在があると期待されている、相対論的ディラック粒子の特性が失われていることを明らかにした。この特性の消失はシリセンとAg(111)基板の間における強い電子軌道の混成に由来するものである。

## Silicene grown on silver surface

Ryuichi Arafune<sup>1\*</sup>, Chun-Liang Lin<sup>2</sup>, and Noriaki Takagi<sup>2</sup>

*International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science  
1-1 Namiki, Tsukuba, Ibaraki 304-0044, Japan*

*Department of Advanced Materials Science, The University of Tokyo*

*5-1-5 Kashiwanoha, Kashiwa, Chiba 277-8561, Japan*

\*ARAFUNE.Ryuichi@nims.go.jp

(Received: September 16, 2014; Accepted: November 10, 2014)

In this article, we present the results of our latest work about silicene, which is a two-dimensional allotrope of Si with a hexagonal honeycomb structure similar to graphene, grown on Ag(111) by using scanning tunneling microscopy/spectroscopy, low energy electron diffraction, and density functional theory calculations. We demonstrated that silicene that does not exist in nature is grown on Ag(111), and determined the geometric structure experimentally. From Landau level spectroscopy using a scanning tunneling microscope, we have found that the Dirac fermion character, which should be preserved in freestanding silicene, loses due to strong electronic hybridization between silicene and the underlying Ag(111) substrate.

### 1. はじめに

シリコンは現在のテクノロジーを支える最も大事な元素の一つであるといつて異論を挟む人はいないであろう。シリコンデバイスの高性能化は主としてその微細化によって実現されており、デバイスの微

細化は表面の特性が占める割合を増加させる。そのためシリコン表面の電子物性は応用的にも極めて重要であり、表面科学にとって単結晶シリコン表面はもっとも詳細に調べられているもののひとつであり多くの知見が蓄積されている。一方、物質の次元性

を変えていくことによって物性が大きく変化する事が広く認識されている。これもまた、表面科学の重要なトピックスである。究極的に薄いシリコン薄膜、シリコン単原子層薄膜、が実現されればバルクのシリコンとは大きく異なる物性が期待できないだろうか？そのような材料を現在のシリコンデバイスに融合させることが出来れば、現在のシリコンテクノロジーにさらなる高機能化、多機能化を付与できるのではないかと期待できる。「シリセン」というすこし耳慣れない材料に関する研究のモチベーションはこの点にあり（現在の状況は残念ながらこのゴールにはほど遠いものであるが）、現在国内外で精力的に研究が進められている。本稿では、シリセンが持つと期待されている物性[1]、そしてその作製の現状を我々の研究[2-6]を中心として解説する。

## 2. シリセンの物性

シリセンとはその名前(silicene)から想像されるように、グラフェン (“graphene”) [7]の炭素をシリコンで置き換えた2次元ハニカム構造のシリコン結晶同素体である。シリコンと同じ14族元素である炭素にはダイヤモンド、グラファイト、フラーレンといったいくつかの同素体がある。一方、シリコンにはそのような同素体は天然には存在しない。炭素の電子配置 $(1s)^2(2s)^2(2p)^2$ では、内殻軌道がs軌道のみで構成されており、価電子の2s軌道と2p軌道の空間的な広がりほぼ同じである。シリコン $(1s)^2(2s)^2(2p)^6(3s)^2(3p)^2$ では、内殻の2p軌道の電子と価電子の3p軌道の電子が交換反発により、3p軌道の電子は3s軌道の電子にくらべて空間的に広がっている。同素体に見られる炭素とシリコンの違いは、価電子軌道の空間的な広がり由来すると説明されている。シリコンは炭素に比べてs軌道とp軌道の重なりが少なく混成軌道を形成しにくいのである。炭素化合物とシリコンの化合物はその幾何構造が異なることが知られている。例えばエチレンは $D_{2h}$ 対称であるのに対し、 $H_2Si=SiH_2$ はトランスに折れ曲がった $C_{2h}$ の非平面構造を好むことが知られている。 $CH_2$ は三重項が基底状態であるのに対して、 $SiH_2$ は(s軌道の特徴を強く保持した孤立軌道に2つの電子が占有される)一重項が基底状態となるためである(図1)。同様にフリースタンディング・シリセンの安定な形状もグラフェンとは異なり完全に平坦な構造ではなく隣接するシリコン原子の高さが異なるバックル構造をとると考えられている。

「似た性質を持つ元素が縦に並ぶ」のが周期律表

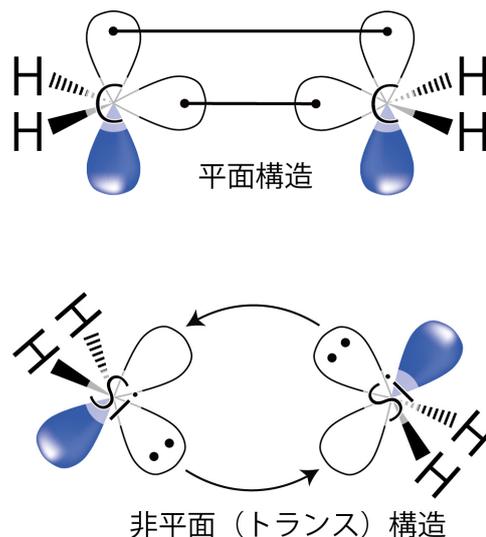


図1 炭素-炭素二重結合とシリコン-シリコン二重結合の違い。

を見る時の基本であることを考えると、この違いはある種驚きである。しかしながら、一方で、もしグラフェン様のシリコン同素体が作製されると、価電子が支配するフェルミ・レベル近傍の電子物性はグラフェンと似たものになるであろうと想像できるだろう。実際シリセンはグラフェンとは異なり完全な平面構造をとらず2次元ハニカム格子の2つの副格子が異なる高さとなるバックル構造をとるにもかかわらず、グラフェンと同様にその低エネルギー励起はディラック方程式を用いて記述できることが第一原理計算にもとづいたバンド計算からわかる[8,9]。図2は計算によって求められたフリースタンディング・シリセンのエネルギー・バンドである。2次元

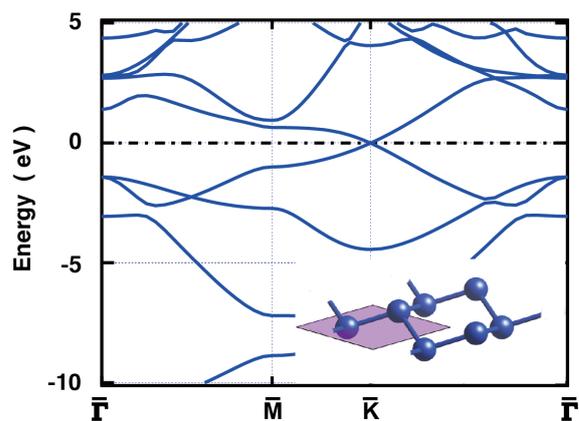


図2 フリースタンディング・シリセンのエネルギー・バンド図。K点、フェルミ・レベルでバンドが交差している(ディラック・コーン)。挿入図はシリセンの幾何構造。幾何構造中の菱形はシリセンの単位格子である。

ハニカム格子の格子定数と2つの副格子の相対高さを変数として最適化した構造を求め電子バンドを計算している。シリコン-シリコンの結合距離が長い事を反映して軌道の重なりが小さくなるためにバンド幅がグラフェンのそれに比べ狭いものの、グラフェンと同様に $\pi, \pi^*$ バンドが $K(K')$ 点で直線的に交わっていることがわかる。このエネルギー分散の直線性は形式的に(Weyl ニュートリノなどの)質量ゼロのディラック電子として記述できる、ディラック・コーンとして知られている。

ここで、バックルを伴うハニカム構造、と炭素に比べてシリコンが重い元素である事に由来してシリセンが興味深い物性を持ち得る材料である事を紹介する。シリセンのバンドは $K(K')$ 点では厳密に言うところでは交差してはおらず、わずかに(1.5 meV程度)エネルギー・ギャップが生じる[10]。これはグラフェンと異なりバックリング形状をとるために $\pi$ 軌道と $\sigma$ 軌道が直接カップリング出来ること、およびシリコン原子の作るクーロン・ポテンシャルは炭素が作るそれよりも大きく結果として大きなスピン・軌道相互作用が得られる(一般にスピン軌道相互作用のハミルトニアンはLS結合の大きさと電子の感じる電場に依存することを思いだそう)事に由来する。このバンド構造がKaneとMeleが理論的に予言した2次元トポロジカル絶縁体に対応する(KaneとMeleは「スピン軌道相互作用の大きいグラフェン」を仮定し議論した;シリセンはまさに「スピン軌道相互作用の大きいグラフェン」を意味する)[11] 残念ながら炭素は軽元素であり、スピン軌道相互作用は極めて小さく観測可能なバンドギャップではない[12,13]。2次元トポロジカル絶縁体はHgTe/CdTe量子井戸で実現されているものの[14]、水銀やカドミウムの毒性や作製の難しさなどで、無散逸エッジ電流や、量子スピンホール効果等の興味深い量子物性に関する実験研究はあまり進んでいない。シリセンは極めて薄いシリコンというだけではなく、新奇量子物性のtesting fieldとして極めて有効な物質である。

### 3. 実験

グラファイトをスコッチテープで剥がし固体基板上に転写することによって高品質のグラフェンを得る事が出来ることが知られている。残念ながらシリコンにはグラファイトに対応する同素体がないために、固体表面上にシリコンを成長させることによってシリセンを作る必要がある。現在までにAg(111)[15-21]、Ir(111)表面[22]にシリコンを蒸着す

ることによって、もしくはシリコン表面上に成長させたZrB<sub>2</sub>薄膜を加熱しシリコンを析出することによってシリセンを作製出来ることが報告されている[23]。中でもAg(111)に形成されたシリセンは基板準備の簡単さのため多くのグループで研究されている。我々もAg(111)を基板にシリセン研究を進めてきており、本稿ではこのAg(111)基板上のシリセンについて議論する(ZrB<sub>2</sub>基板上のシリセンについては文献[24,25]に発見者自身による解説記事もある)。

Ag基板は通常のArイオン・スパッタ、アニールサイクルを繰り返すことによって清浄化した。シリコン・ウェハーを劈開して得られるシリコン片を通電加熱することによってシリコンを蒸着する。蒸着時の基板温度を270-290°C程度に保持しておくことが重要である。比較的遅い蒸着速度(およそ0.02 ML/min程度)が安定なシリセン作製のためには重要だと考えているが、もっと速い蒸着速度で試料作製を行っているグループもあるようである。

グラフェンについてはその研究でノーベル賞を受賞したGeimが次のような言葉でGrapheneを定義している。“Graphene is a single atomic plane of graphite, which— and this is essential— is sufficiently isolated from its environment to be considered free-standing.”[26]。後述するようにAg(111)上のシリセンはこの定義に対応するシリセンではない。しかし一方で我々は金属表面上に展開されたグラフェンをグラフェンと認める(ことが多い)わけである。そこで我々はバックリングの伴うハニカムシート構造をとるシリコンによる同素体をシリセンと(ナイーブではあるが)呼ぶことにする。その上でAg(111)上に展開されたシリセンが周りの環境(ここでは基板)から分離されているかを実験的に検証する。この目的のために構造を低エネルギー電子回折(LEED)と走査トンネル顕微鏡(STM)で評価した。作製されたシリセンが基板から分離されているか否かを議論するということは、言い換えれば作製されたシリセンが特異な物性をもつ2次元系となっているかを評価するということである。我々は検証する特異な2次元物性として、ランダウ準位を選んだ。通常の2次元系ではランダウ準位のエネルギーは印加する磁場の大きさBと量子数Nに比例するのに対し、ディラック2次元電子系ではグラフェンに対して実証されているように $\sqrt{B}$ と $\sqrt{N}$ に比例する[27,28]。Ag(111)上のシリセンに対して量子ホール効果測定を直接行うことは難しい。しかし、ランダウ準位のエネルギーや磁場、量子数に対する依存性は強磁場下に置かれた走査トン

ネル分光 (STS) を用いて検証することができる。

#### 4. 結果と考察

シリセンはバックル構造をとるので、グラフェンに比べ多様な結晶構造が実現できる。シリコンの蒸着時間、基板温度に依存して多彩な超構造をとることが LEED 測定から分かっている。本稿では低被覆層に現れる Ag(111) に対して  $4 \times 4$  の周期性を持つシリセン相 ( $4 \times 4$  シリセンと呼ぶ) に焦点を絞る (他の相については文献[4]を参照されたい)。この相は最も広く研究されているシリセン相と違ってよく、その知見が蓄積されてきた。特徴として比較的広い面積を得ることが可能であること、また単一相で現れる事があげられる。下地の Ag(111) の原子ステップ乗り越えて、あたかも階段にカーペットをしくように成長することもある。図 3 に  $4 \times 4$  シリセンの LEED 像と STM 像を示す。単位格子 (図中の菱形) 中に輝点が 6 つ現れる、Si(111)- $5 \times 5$  [29] とよく似ており、Si(111)- $7 \times 7$  構造にも現れているコーナーホールが観測できる。STM 像はよく知られているように原子位置を直接プローブするわけではないので、図 3(b) に現れる輝点のみから原子構造を決定することは出来ない。実際、この相がハニカム構造をとっているのかという点について STM 像のみから結論を出すことができず議論があった。主として 2 種類のモデルが提案された。一つはバックリングが (図 2 で示した“理想的な”シリセンでは同じ副格子の高さは同じであるが、同じ副格子であっても相対的な高さが異なるような) 変則的でその結果 STM で見られるようなコーナーホールが現れたとするモデルである[2,3,14]。もうひとつは、STM 像でみられたコーナーホールをまさにシリコンが抜け、水素で終端されたとするモデルである[30]。このモデルでは

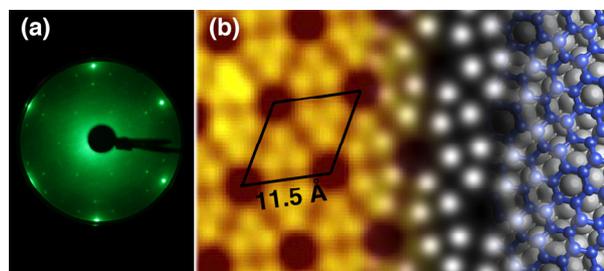


図 3 (a) Ag(111) 上の  $(4 \times 4)$  シリセンの LEED 像。電子エネルギーは 48 eV。測定は室温。(b) Ag(111) 上の  $(4 \times 4)$  シリセンの STM 像。図中の菱形は  $4 \times 4$  超構造の単位格子を表す。右図は DFT 計算による STM 像のシミュレーションおよび構造モデル。

ハニカム構造となっていない部分があり、シリセンの成長過程で現れる前駆体構造に関連するとされている。どちらのモデルでも第一原理計算により STM 像が再現されると述べられているので、最終的な結論を STM と理論計算のみで成し遂げることは困難である。我々は LEED I-V 測定と動力学的解析を行いモデルの検証を行った。図 4 に LEED I-V の結果を示す。図中の点線は理論フィッティング曲線であり、実験値を極めてよく再現していることがわかる。フィッティングの質を表す Pendry の R-factor ( $R_p$ ) [31] は 0.19 であった。(一般に  $R_p < 0.2$  は理論モデル

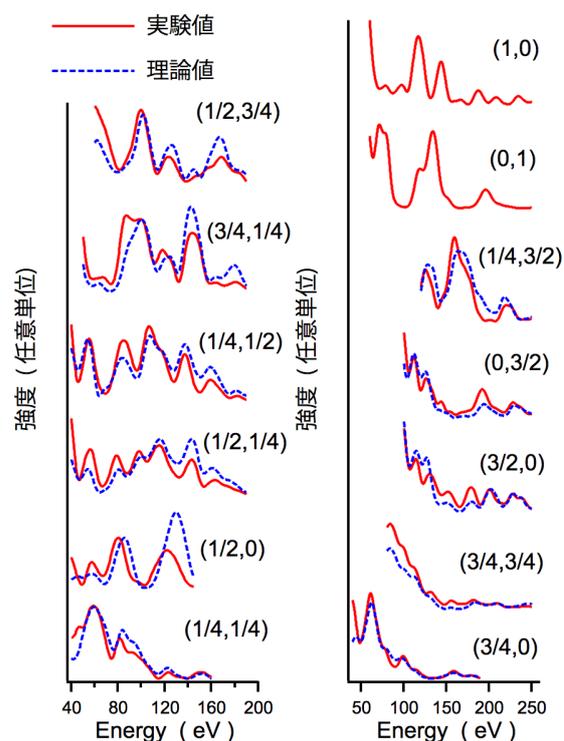


図 4  $(4 \times 4)$  シリセンの LEED I-V カーブ。実験値 (赤線) が実験値。点線 (青線) が計算値。

が実験値を十分再現したと判断できるレベルである。) 図 5 に LEED 測定で決定された Ag(111) 上のシリセンの構造モデルを示す。変則的なバックリング構造であること、銀表面がランプリングしていることに注目してほしい。これらは銀とシリコンの強い相互作用によるものであり、銀上のシリセンが基板の影響を強く受けていることを意味している。この変則的なバックリング構造を持つ構造モデルは反射高速陽電子回折でも確認されている[32]。

回折実験による構造決定からシリコンと銀の強い相互作用が (すなわちシリセンが基板から十分に分離されていないことが) 予想される。この強い相互作用、すなわち銀上のシリセンが 2 次元電子系と

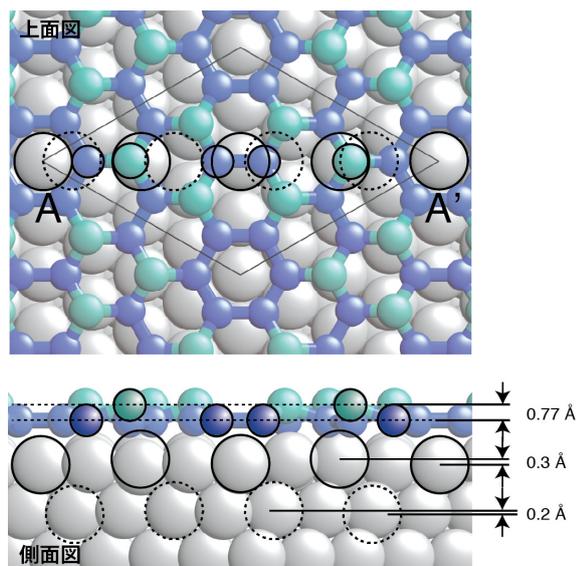


図5 LEED I-V測定から決定したAg(111)上の(4x4)シリセンの構造モデル. 図中の青と緑の球がシリコン原子を意味する. 実線, 破線でA-A'に沿った原子をマークした. 側面図を見ると, 銀最上層の原子(実線大丸)がランプリング( $\sim 0.3 \text{ \AA}$ )していることがわかる. (一方で2層目の銀原子(破線大丸)のランプリングの度合いは小さい).

なっていない事はSTS測定から確かめられた. 図6にSTSスペクトルの磁場依存性を示す. 試料温度は6K, 磁場は表面に対して垂直に印加された. 最大7Tの磁場をかけてもスペクトルに本質的な変化は起きていないことが分かる. 一方ちなみに, 図6に示すようにGraphiteに対しては, 明確なランダウ準位が現れている. Dirac電子系における7Tの磁場に対する磁気相関長(基底ランダウ準位のサイクロトロン半径)は, フリースタンディング・シリセンのフェルミ速度 $10^5 \text{ m/s}$ を仮定するとおよそ9.7 nmに相当し[6], このSTS測定に用いたシリセンのサイズ( $35 \times 35 \text{ nm}^2$ 以上)に比べて十分小さい. また貴金属(111)表面でよく見られるように欠陥のある2次元履歴電子系ではその干渉波形(準粒子干渉)が観測される[33,34]ことはよく知られているが, 4x4シリセンではそのようなものは観測されていない. これらの考察から電子のサイクロトロン運動が(そのシリセンが小さいことや, またはシリセンの構造不完全性によって)阻害されている結果ランダウ準位が観測されないということでは「ない」ことがわかる. 言い換えればランダウ準位がSTSスペクトル中に現れていないことは, 実験サンプルの不備や測定システムの問題ではなく本質的なものである. つまり磁場印加中のSTSスペクトルが印加磁場に全く依存しなかったこの結果は, Ag(111)上に成長したシリセン

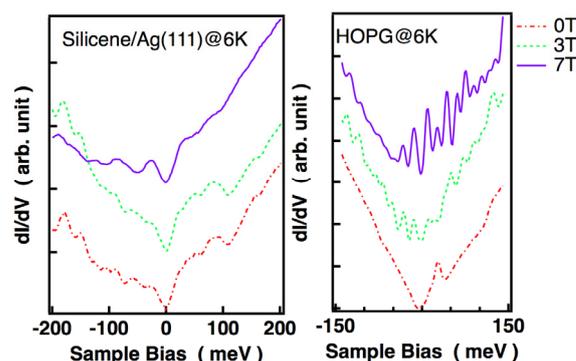


図6 (a) (4x4)シリセンのトンネル・スペクトルの印加磁場依存性. 本質的にはスペクトルに磁場依存性はない. (b) グラファイトの印加磁場依存性. (ピーク位置が印加磁場に強く依存する)ランダウ準位に相当する多数のピークが現れている.

がそもそも2次元電子系として振る舞ってさえいないことを意味している.

銀とシリセンの強い相互作用は密度汎関数理論(DFT)に基づいた第一原理計算によって可視化できる. DFT計算で最適化された原子配置はLEED I-V測定で決定された構造モデルをよく再現する. (計算の詳細は文献[3]に述べた). 図7に差電荷分布を示す. 差電荷 $\Delta\rho$ は $\Delta\rho = \rho_{\text{Silicene/Ag(111)}} - \rho_{\text{Silicene}} - \rho_{\text{Ag(111)}}$ で定義する( $\rho$ は電子の密度). シリセンとAg(111)基板界面に大きな電子の移動がある事が明確に分かる. 図8に電子エネルギー・バンドのDFT計算結果を示す. 色はSi  $p_z$ 成分からの寄与の大きさを意味している. 図2に示したような, フリースタンディング・シリセ

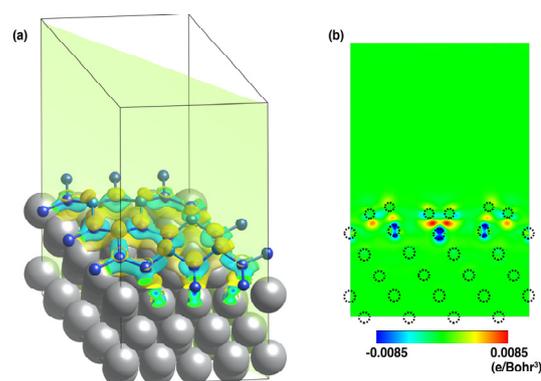


図7 差電荷分布. (a)疑似3次元マップ. 黄色がシリセン形成による電子の減少. 青がシリセン形成による電子の増加を示す. (b)差電荷分布の断面図. 図(a)中の薄緑部分における断面図である. 赤が電子の増加, 青が電子の減少. 緑はほぼ電荷の変化が無い事を意味する. 図はVESTA[43]を用いて描画している.

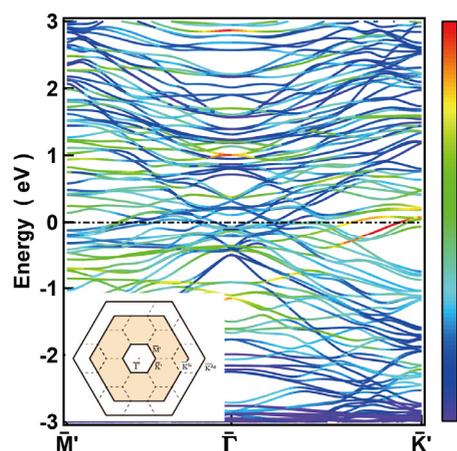


図8 DFT 計算による4x4シリセンのバンド構造. カラーバーは, Si および Ag 原子からの寄与の大きさを示す. 赤は, Si 原子の, 青は Ag 原子の寄与が大きい.

ンに現れる明確なディラック・コーンは Ag(111)上のシリセンでは消えており, シリセン  $\pi$  バンド由来の成分は広いエネルギー領域に渡って広がってしまっている. このことは, ランダウ準位が観測できなかった実験結果が妥当であることを支持している. この計算結果は他の理論グループでも同様に再現され, 我々の実験結果の妥当性を強く裏付けている[35, 36].

蒸着時間や基板温度を変えることによって現れる他のシリセン相についてはこのような包括的な研究はまだ行われてはいない. そのため完全な結論は得られないもののシリセンの幾何構造の変化程度でこのシリコン-銀の軌道混成が破られることになることは考えにくい. 角度分解光電子分光や STM を用いた準粒子干渉マッピングを用いてシリセンに由来する直線バンドが観測されたという報告はあったものの, 全て明確に否定されている[15, 20, 37-40].

どのようにすれば, 「理想的なシリセン」を得る事が出来るのだろうか? 押山らは[41], 水素終端化された Si(111)表面や h-BN 結晶上にシリセンを成長させれば, シリセン中のディラック・コーンが保存されることを理論計算から示唆している. 残念ながら前者を基板とする事を考えるとシリコン蒸着時における「熱い原子」で Si-H 結合が切れる懸念があり, 後者は電子回折やトンネル顕微鏡といった電子をプローブとした表面分析技術を適用しにくいという問題がある. 最近我々は, シリセンと Cu(111)表面上の間に h-BN の単一層を挟むことによって (つまり Cu(111)上に h-BN を形成した試料をシリセン成長の基板として用いる事によって), 基板上にシリセンを成長させることが出来れば, シリセン中のディラック

ク・コーンが保持できることを第一原理計算により示した[42]. 現段階ではまだ理論的に示しただけの結果ではあるが, 金属結晶上に成長させた絶縁体超薄膜はディラック電子系となるシリセンを実現できる有力な基板であると期待している.

## 5. まとめ

銀上に成長させたシリセンに関する現状を我々の研究を中心として紹介した. 自然界には存在しないシリセンを固体表面を利用して作ることが出来る, という結果は表面科学の面白さを示しており一つの重要なマイルストーンである. しかしその一方で, すくなくとも金属基板を用いる限り, 基板とシリセンの軌道混成を防ぐことは困難でディラック電子系を保持したシリセンを実現できないことが分かった. 単層 h-BN を金属表面との軌道混成を弱めるバッファーとして用いる事により, このジレンマを克服できると期待しているものの, さらなるブレークスルーが必要であるというのが実感である. シリコンの物性は非常に良く調べられており, その薄膜に関する知見も多くある. 我々は表面研究者に限らず多くの研究者が (例えばシリコン物性の研究者が) シリセン合成や物性探索に参入して下さると, ディラック電子系とスピン軌道相互作用の物理などさらなる展望が開けると期待している. 最後に本稿は以下の方々との共同研究の結果であり, 関係各位に深く感謝いたします: 理化学研究所の南谷英美博士 (現東大工学部), 金有洙博士, 東大物性研の白澤徹郎博士と高橋敏男教授, および東京大学大学院新領域創成科学研究科の川合真紀教授, 塚原規志博士, 大学院生の川原一晃君, 閑野真央君, 長尾遼君.

## 6. 参考文献

- [1] 江澤雅彦 固体物理, 通巻 566 (2013).
- [2] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, *Appl. Phys. Express* **5**, 045802 (2012).
- [3] C.-L. Lin, R. Arafune, K. Kawahara, M. Kanno, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, M. Kawai, and N. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 76801 (2013).
- [4] R. Arafune, C.-L. Lin, K. Kawahara, N. Tsukahara, E. Minamitani, Y. Kim, N. Takagi, and M. Kawai, *Surf. Sci.* **608**, 297 (2013).
- [5] K. Kawahara, T. Shirasawa, R. Arafune, C. L. Lin, T. Takahashi, M. Kawai, and N. Takagi, *Surf. Sci.* **623**, 25 (2014).

- [6] N. Takagia, C. -L. Lin, K. Kawaharaa, E. Minamitani, N. Tsukahara, M. Kawai, and R. Arafune, *Prog. Surf. Sci.* **90**, 1 (2015).
- [7] A. H. Castro Neto, N. M. R. Peres, K. S. Novoselov, and A. K. Geim, *Rev. Mod. Phys.* **81**, 109 (2009).
- [8] K. Takeda and K. Shiraishi, *Phys. Rev. B* **50**, 14916 (1994).
- [9] S. Cahangirov, M. Topsakal, E. Aktürk, H. Şahin, and S. Ciraci, *Phys. Rev. Lett.* **102**, 236804 (2009).
- [10] C.-C. Liu, W. Feng, and Y. Yao, *Phys. Rev. Lett.* **107**, 076802 (2011).
- [11] C. L. Kane and E. Mele, *Phys. Rev. Lett.* **95**, 226801 (2005).
- [12] H. Min, J. E. Hill, N. A. Sinitsyn, B. R. Sahu, L. Kleinman, A. H. MacDonald, *Phys. Rev. B* **74**, 165310 (2006).
- [13] Y. Yao, F. Ye, X. L. Qi, S. C. Zhang, Z. Fang, *Phys. Rev. B* **75**:041401(R) (2007).
- [14] M. König, S. Wiedmann, C. Brune, A. Roth, H. Buhmann, L. W. Molenkamp, X. L. Qi, and S. C. Zhang, *Science* **318**, 766 (2007).
- [15] P. Vogt, P. Padova, C. Quaresima, J. Avila, E. Frantzeskakis, M. C. Asensio, A. Resta, B. Ealet, and G. Le Lay, *Phys. Rev. Lett.* **108**, 155501 (2012).
- [16] A. Acun, B. Poelsema, H. J. W. Zandvliet, and R. van Gastel, *Appl. Phys. Lett.* **103**, 263119 (2013).
- [17] B. Lalmi, H. Oughaddou, H. B. Enriquez, A. Kara, S. Vizzini, B. Ealet, and B. Aufray, *Appl. Phys. Lett.* **97**, 223109 (2010).
- [18] H. B. Enriquez, S. Vizzini, A. Kara, B. Lalmi, and H. Oughaddou, *J. Phys.: Condens. Matter* **24**, 314211 (2012).
- [19] A. Kara, H. B. Enriquez, A. P. Seitsonen, L. C. Lew Yan Voon, S. Vizzini, B. Aufray, and H. Oughaddou, *Surface Science Reports* **67**, 1 (2012).
- [20] J. Avila, P. Padova, S. Cho, I. Colambo, S. Lorcay, C. Quaresima, P. Vogt, A. Resta, G. Le Lay, and M. C. Asensio, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 262001 (2013).
- [21] Z. Majzik, M. Rachid Tchalala, M. Svec, P. Hapala, H. B. Enriquez, A. Kara, A. J. Mayne, G. Dujardin, P. Jelínek, and H. Oughaddou, *J. Phys.: Condens. Matter* **25**, 225301 (2013).
- [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] 高村 (山田) 由起子, アントワーズ・フロランス, ライナー・フリードライン, 尾崎泰助 日本物理学会誌 第 68 巻 305-308 (2013).
- [25] ライナー・フリードライン, 高村 (山田) 由起子 化学と工業 第 66 巻 900-902 (2013).
- [26] A. K. Geim, *Science* **324**, 1530 (2009).
- [27] 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).
- [28] F. D. M. Haldane, *Phys. Rev. Lett.* **61**, 2015 (1988).
- [29] R. S. Becker, B. S. Swartzentruber, J. S. Vickers, and T. Klitsner, *Phys. Rev. B* **39**, 1633 (1989).
- [30] B. Feng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, X. He, P. Cheng, L. Chen, and K. Wu, *Nano Lett.* **12**, 3507 (2012).
- [31] J. P. Pendry, *J. Phys. C* **13**, 937 (1980).
- [32] Y. Fukaya, I. Mochizuki, M. Maekawa, K. Wada, T. Hyodo, I. Matsuda, and A. Kawasuso, *Phys. Rev. B* **88**, 205413 (2013).
- [33] Y. Hasegawa and P. Avouris, *Phys. Rev. Lett.* **71**, 1071 (1993).
- [34] M. F. Crommie, C. P. Lutz, and D. M. Eigler, *Nature* **363**, 524 (1993).
- [35] Z. X. Guo, S. Furuya J. Iwata and A. Oshiyama, *Phys. Rev. B* **87**, 235435 (2013)
- [36] Y. -P. Wang and H. -P. Cheng, *Phys. Rev. B* **87**, 245430 (2013).
- [37] L. Chen, C.-C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, and K. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **109**, 56804 (2012).
- [38] R. Arafune, C.-L. Lin, R. Nagao, M. Kawai, and N. Takagi, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 229701 (2013).
- [39] L. Chen, C.-C. Liu, B. Feng, X. He, P. Cheng, Z. Ding, S. Meng, Y. Yao, and K. Wu, *Phys. Rev. Lett.* **110**, 229702 (2013).
- [40] S. K. Mahatha, P. Moras, V. Bellini, P. M. Sheverdyeva, C. Struzzi, L. Petaccia, and C. Carbone, *Phys. Rev. B* **89**, 201416 (2014).
- [41] Z.-X. Guo, S. Furuya, J.-I. Iwata, and A. Oshiyama, *J. Phys. Soc. Jpn.* **82**, 63714 (2013).
- [42] M. Kanno, R. Arafune, C. -L. Lin, E. Minamitani, M. Kawai, and N. Takagi, *New J. Phys.* **16**, 105019 (2014)
- [43] K. Momma and F. Izumi, *J. Appl. Crystallogr.* **44**,

1272 (2011).

査読者 1.

本論文では、銀表面上に成長させたシリセンについて、世界的な研究の動向を踏まえたうえで、著者自身の実験結果について丁寧に解説している。著者たちは磁場中の走査トンネル顕微分光を用いてこのシリセンがランダウ準位を持たないことを示し、そのことから銀単結晶上のシリセンにはディラックコーンがないとした。そしてその考察の経緯が詳しく解説されている。分野外の読者にもわかりやすい論文であり、Journal of Surface Analysis の掲載に値すると判断する。ただし、以下の細かな修正を検討されたい。

[査読者 1-1]

2 節第二段落、ディラックコーンについてももう少し説明いただけると分野外の人にもわかりやすいかと思えます。

[著者]

「このエネルギー分散の直線性は形式的に (Wyle ニュートリノなどの) 質量ゼロのディラック電子として記述できる, ディラック・コーン」としました。

[査読者 1-2]

結果として大きなスピン・軌道相互作用が得られる→論理的なつながりがわからないのももう少し詳しく説明してください

[著者]

(一般にスピン軌道相互作用のハミルトニアンは LS 結合の大きさと電子の感じる電場に依存することを思いだそう) という記述を加えました。

例えば、単純に球対称の原子におけるスピン相互作用 (SOI) を考えたときにそのハミルトニアンが

$$H_{\text{SOI}} \propto -u \cdot \mathbf{B} \\ = \frac{1}{me^2c^2} \cdot \frac{1}{r} \cdot \frac{dV_c}{dr} (\mathbf{L} \cdot \mathbf{s})$$

と表され、この  $dV_c/dr$  に対応する量が Si と C を比べると Si の方が大きく結果として、SOI が大きいということです。

[査読者 1-3]

3 ページ目 6~7 行目で「バックリングが変則的でその結果 STM で見られるようなコーナーホールが現れた」という記述がよくわからないので、説明を補強願います。

[著者]

変則的というのは理想的なシリセンでは A,B 副格子はそれぞれ同じ高さになるのですが、4x4 シリセンではそうではない、ということです。記述を加えました。