

タイトル	Bi酸晶の色と電子状態
著者	鈴木, 隆介; SUZUKI, Ryusuke; 岡田, 駿; OKADA, Syun; 川島, 駿; KAWASHIMA, Syun; 細井, 雅人; HOSOI, Masato; 中田, 清志郎; NAKATA, Kiyoshiro; 菅原, 滋晴; SUGAWARA, Shigeharu
引用	北海学園大学工学部研究報告(46): 159-165
発行日	2019-02-14

Bi骸晶の色と電子状態

鈴木 隆 介・岡 田 駿・川 島 駿・細 井 雅 人・
中 田 清志郎・菅 原 滋 晴

Color and Electronic States in Bismuth Hopper Crystal

Ryusuke SUZUKI, Syun OKADA, Syun KAWASHIMA, Masato HOSOI,
Kiyoshiro NAKATA and Shigeharu SUGAWARA

要 旨

特徴的な幾何学形状を持つBi骸晶が発する虹色の酸化膜構造色とその発色表面である擬立方面の光学特性および電子状態との関係はほとんど明らかにされていない。本稿では、Bi擬立方面試料の作製方法とその可視領域における反射率スペクトルの実験結果について述べ、スペクトルの特徴とBi結晶中電子が持つエネルギーとの関係を議論し、Bi骸晶の発色の起源を明らかにする。

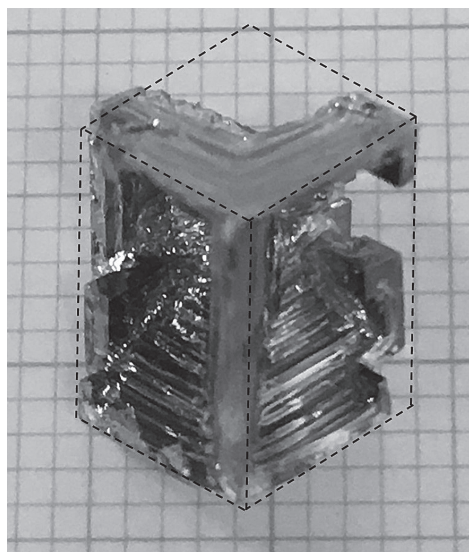
1 導 入

周期表の窒素列に属する原子番号83番のBi（ビスマス、蒼鉛）の結晶は伝導バンドの下端と価電子バンドの上端がわずかに重なった半金属である。Bi結晶中には、Cuなどの金属に比べて低密度（ $\sim 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ ）¹⁾な伝導電子とホールがほぼ同数存在し、フェルミ準位付近の特異なバンド分散に起因してそれらの有効質量は非常に小さい（ $\sim 0.01m_0$ ）²⁾。また反磁性磁化率は天然に存在する物質中で最も大きく（ $\sim -2 \times 10^{-4}$ ）³⁾、誘電率はSiなどの半導体に比べて大きい（ $\sim 100\epsilon_0$ ）⁴⁾。

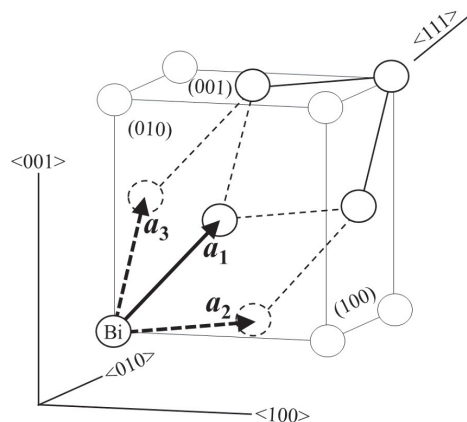
Biが示す物性現象は古くから物性研究者の注目を集め、シュブニコフ・ド・ハース効果⁵⁾やド・ハース・ファン・アルフェン効果⁶⁾などの磁気量子振動現象はこの物質において初めて発見された。また、この物質の反磁性研究を通してそれまで難題とされてきた結晶中プロッホ電子に対するバンド間磁場効果の問題が解決され⁷⁾、その基本理論である $k \cdot p$ 摂動論は半導体テ

クノロジー発展の基礎となった。最近では、Bi合金系の表面においてスピン偏極した2次元カイラルディラック電子の存在が確認され⁸⁾、スピン流を用いた新機能デバイス実現に向けた研究が活発に行われている。低融点(271.4℃)のため単結晶試料を容易に作製できること、また不純物添加などによって容易に電子状態を制御できることから、Biは基礎物性研究および新規物性現象探索の有力な舞台となっている。

一方、Bi結晶は特徴的な幾何学形状を持ち、美しい発色を示すこと、また重金属であるにも関わらず毒性が低いことなどから宝飾品や化粧品の原料などの身近なものにも使用されている。Bi結晶の典型例を第1図の写真に示す。この結晶は骸晶または骸骨結晶の特徴を持ち、底面を正方形とする直方体(破線)各面の中心部分が雷門模様を描いて内部へと落ち窪み、辺部分を残して内部が疎(スカスカ)になっている。Bi原子は5個の価電子($6s^2p^3$)を持つが、 sp 分離が大きいと主として p 軌道にいる3個の電子が結晶化に関わる。その結果、 $\pm xyz$ の6方向に伸びた p 軌道が共有結合によって6個の原子を結び付けるのでBiは立方結晶になる(実際はわずかに歪んだ擬立方結晶になる)。また、この結合では面に比べて辺の成長



第1図 Bi骸晶(破線は骨格を表す)



第2図 菱面体単位胞(基本並進ベクトル a_1, a_2, a_3)と擬立方晶構造(細実線の立方体)

が早くなるので、結晶は骸晶化しやすい。その常圧室温での結晶構造は他の窒素列元素AsやSbと同じであり、Bi原子2個を内包する菱面体を単位胞としていくつかの見方があるが、骸晶の直方体骨格は第2図に示す擬立方晶の特徴である等価な(100), (010), (001)の擬立方面が反映されたものである。また、写真ではわかりにくいですが、このBi骸晶の表面は光沢を持ち、黄から青の色調を示している。これは表面に形成された酸化膜(Bi_2O_3)表面で反射された光とその下の擬立方面で反射された光が干渉した結果として生じる干渉色あるいは構造色であり、膜厚の変化に応じて一般に赤から紫の虹色の発色を示すことが知られている。

ところで、このようなBi骸晶表面の発色の起源、つまり干渉の基盤表面である擬立方面の光反射吸収特性はほとんど明らかにされていない。実際、擬立方面に関する研究としては電子線

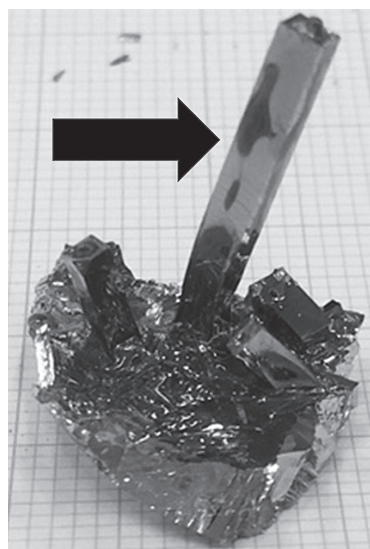
回折による表面結晶構造の実験⁹⁾と角度分解光電子分光による表面電子状態の実験¹⁰⁾についての報告があるだけで、光物性や電磁物性に関する実験の報告は我々の知る限りにおいて存在しない。従って、応用上重要な膜厚と色相の関係などの干渉特性は不明であり、Biの発色の制御技術は確立していない。擬立方面の研究が進められてこなかった理由として、骸晶試料は取り扱いが難しく物性研究に不向きであり、またBiは容易に劈開するため劈開面である擬立方(111)面の方が研究試料として注目されてきたことなどが考えられる。

このような背景を受けて、本研究では、Bi骸晶表面の色とその電子物性を明らかにすることを目的として、骸晶化していない擬立方面試料を作製し、その可視領域における反射率スペクトル測定を行った。さらに擬立方面の発色と電子状態との関係について議論した。

2 実験方法

2-1 擬立方面単結晶試料の作製

通常、Bi単結晶の作製にはブリッジマン法を用いるが、この方法で擬立方(100)面等を得るには試料の結晶軸や面を決めて正確にカットした上で十分に研磨しなければならない。そこで本研究では先行研究^{11), 12)}を参考にして次のような直接擬立方面を得る方法を用いた：大気圧下で1200 Wの電気コンロ上に置かれた300 ccのステンレス坩堝内でBiインゴット試薬（純度99.99%，材料屋ドットコム）を融点271.4℃以上の500℃程度まで加熱し融解させる。融液面が坩堝の中央付近に位置するようにBiの量を調整し、ガラス棒で攪拌して完全に融解したことを確認する。坩堝をコンロからステンレスステージ上へ降ろし、融液表面の酸化膜をステンレスさじで除去した後、融液を放冷固化させる。坩堝の側面から1 cm程度の範囲の固化を確認した後、残りの融液部分を排出すると、坩堝内側面に多数の単結晶が析出する。この方法では第1図のような骸晶が多く析出するが、稀に骸晶化していない第3図の矢印に示すような柱状結晶が析出する場合がある。次節で述べる通り、この柱状結晶の表面が擬立方面である。この柱状結晶を切り出したものを試料とする。

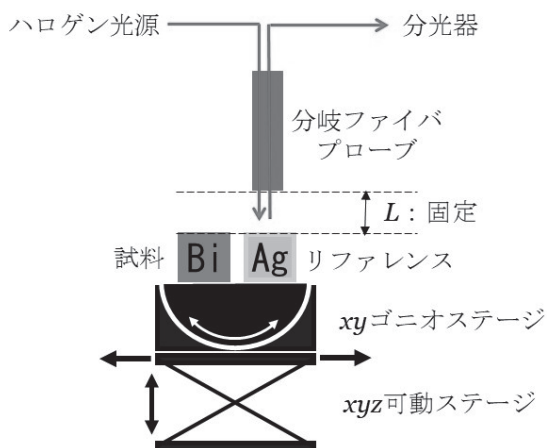


第3図 Bi柱状結晶

2-2 可視反射率スペクトル測定

今回の実験で用いた光学システムの概略図を第4図に示す。このシステムは、可視領域用の分光器としてファイバマルチチャンネル分光器（型番FLAME-S# 13, 測定波長領域300–1100

nm, 分解能 5 nm, オーシャンフォトニクス), また可視光源としてハロゲン光源 (型番 HL-2000-FHSA, 波長範囲 360–2400 nm, 偏光フィルタなし, オーシャンフォトニクス) を用いて, 分岐ファイバ (型番 R200-7-UV/VUS, コア径 200 μm , オーシャンフォトニクス) でこれら 2 つを接続し分岐位置 (プローブ) 下に試料およびリファレンス用 Ag ミラー (型番 TFMS-25.4C05-3/20, 平均反射率 97 %, 波長範囲 300–2000 nm, シグマ光機) を設置するだけ, という非常に単純な構成になっている. このシステムを用いた反射率スペクトルの測定原理は次のようなものである: 光源からの光は分岐ファイバの一端から入射しファイバを通りプローブで試料またはリファレンスの表面に垂直に照射される. その反射光の一部はプローブからファイバを通り分岐ファイバの他端から分光器へ入射し, 回折格子で波長ごとに分けられ, シリコン受光素子でその光強度スペクトルが測定される. 光源が点灯していない場合を差し引いた試料の光強度スペクトルをリファレンスのもので割り算することで試料の相対反射率スペクトルが得られる. ただし, この構成で反射率を測定するためには, プローブからの入射光が試料およびリファレンスの表面に対して垂直であることと, プローブと表面の距離 L が試料とリファレンスで一定であることが必要である. そのため, 試料ステージとして xyz 方向可動なマイクロメータ調整ステージと試料角度調整用 xy ゴニオステージを組み合わせたものを用いている. 今回の測定では, $L=5.0\text{ mm}$ とし, 分光器で測定される光強度が最大になるように試料の位置と角度を調整した.



第 4 図 簡易反射率スペクトル測定システム

3 実験結果と議論

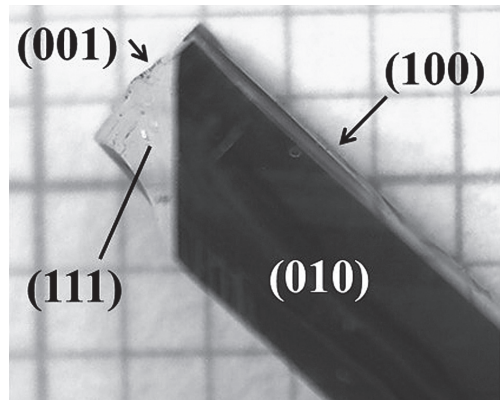
作製した試料を第 5 図に示す. 試料形状はほぼ正方形の断面を持つ柱状であり, 各面は $90 \pm 1^\circ$ で交わっている. また, 骸晶の特徴はほとんど見られない. 図の黒い面は酸化膜に覆われた面であり, 白い三角形の面は劈開面である. この劈開面は試料にあてられた剃刀に軽く衝撃を与えることによって得られたものである. 劈開面である擬立方 (111) 面は第 2 図に示す菱面体単位胞の最長体対角線 $\langle 111 \rangle$ 方向に垂直であるから, この試料を第 2 図と対応させることで黒い面が擬立方面であることがわかり, 試料の面が図に示す通りに定まった. この試料の表面酸化膜を濃塩酸で除去し純水で超音波洗浄し乾燥させると鏡面が得られた.

この擬立方 (010) 鏡面について, 大気圧下室温における可視から近赤外の低波長領域 (360

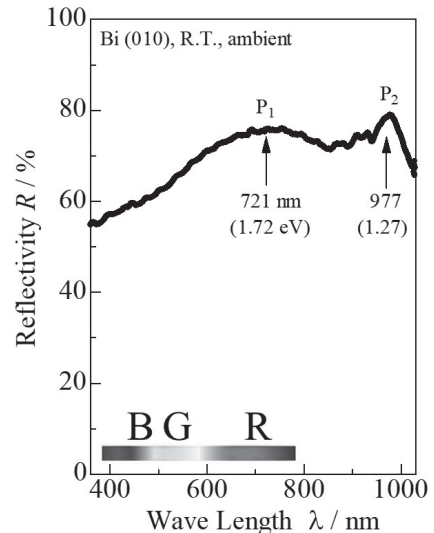
～1030 nm) の反射率スペクトルを測定した．実験結果を第6図に示す．横軸上のバーはRGB色相を表す．スペクトルは矢印で示された2つのピーク構造によって特徴付けられる．1つは可視赤 (R) 領域波長721 nm (光子エネルギー1.72 eV) を中心とするブロードなピーク P_1 と、もう1つは赤外領域977 nm (1.27 eV) に中心を持つシャープなピーク P_2 である．

可視領域に注目すると、 P_1 は緑 (G) の波長領域まで広がり、反射率は青 (B) 以下の低波長領域に向かって緩やかに減少している．青領域の反射率は赤領域 (P_1 において77 %) に比べて20 %程度低くなっている．また、平均反射率は65 %であり、Feなどの金属に比べて高い．以上の特徴から擬立方 (010) 面は光沢を持ち、淡く赤みがかった白色を発していることがわかる．以下では、このような発色の電子物性的意味、つまり P_1 とBi中バンド電子の特徴との関係を明らかにする．

そもそも、金属や半導体と異なり、Biのような半金属が示す反射率を説明する一般論は存在しない．そこで金属や半導体との比較からBiのスペクトルの特徴を議論する．Bi擬立方 (010) 面は金属に比肩する高い反射率を持つが、AuやCuなどの一般的な金属に見られるドルーデ応答、つまり低波長側の急激な反射率の減少は示さない．これはBiの伝導電子 (またはホール) 数密度が低いことと誘電率が高いことに起因する．ドルーデ応答が現れる目安となるプラズマ波長 λ_p は誘電率を ϵ_∞ 、有効質量を m^* 、伝導電子数密度を n として、 $\lambda_p = 2\pi c (\epsilon_\infty m^* / e^2 n)^{1/2}$ である．Biの場合について見積もると、 $\epsilon_\infty = 100\epsilon_0$ 、 $m^* = 0.01m_0$ 、 $n = 3 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ より $\lambda_p = 6 \times 10^5 \text{ nm}$ となり、この波長は測定の範囲外である遠赤外領域に属する．従って、Biの高い反射率は電荷キャリアに起因するものではなく、半導体などに見られる誘電的特性によるものである．実際に、 P_1 や P_2 は半導体におけるスペクトルの特徴と類似している．一般的に、光子エネルギーがバンドギャップを超えると、光子吸収により価電子バンドから伝導バンドへ電子が遷移するようになり、その結果、電荷分布が変わり電気分極が生じるので誘電率が高くなり、それに伴って反射率も高くなる．実験的には遷移エネルギーに対



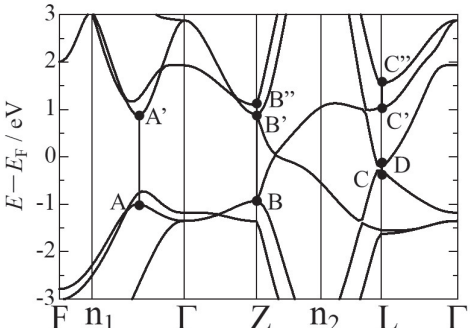
第5図 Bi擬立方面試料



第6図 擬立方 (010) 面反射率

応した波長の光に対してスペクトルピークが観測される．Siなどの半導体のスペクトルは紫外領域にこのような特徴を持つ．一方，半金属であるBiではバンドギャップがゼロであり，価電子バンドと伝導バンドが近い位置に存在するので遷移エネルギーが小さく，可視領域の光子エネルギーに対してバンド間遷移が起これと予想される．

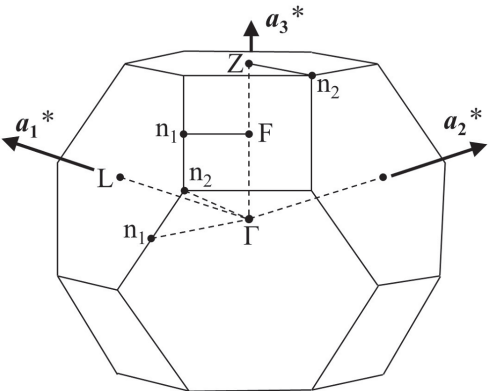
Biのバンド分散を調べることで，実際にそのような遷移が存在するのかを検証し， P_1 を与える遷移を同定する．第一原理計算によって得られたBiのバンド分散^{(13),(14)}を第7図に示す．縦軸はフェルミ準位 E_F から測ったエネルギーであり，横軸は対称性の高い方向に沿った第8図の第1ブリルアンゾーン中の座標（結晶運動量）である．横軸下の記号はブリルアンゾーン中の対称点を表す． E_F 付近において， Z - n_2 線の負側から上がってくる曲線とL点の正側から降りてくるバンドが0.1 eV程度のエネルギー幅を持って重なることで半金属のバンド構造が形成されている．また，区別しにくい，正のエネルギー側に3本，負側に3本の合計6本の分散曲線が表示されている．それぞれ結晶化に関与する3つの p 軌道電子による反結合性および結合性軌道に由来するので，分散はエネルギーゼロの線（ E_F に対応）に対してほぼ線対称な特徴を持つ．バンド間直接遷移は主として E_F 以下の分散極値点と E_F 以上の分散極値点の間で起こる．第7図中には，エネルギーが2 eV程度以下の遷移に対応する極値点がA，A'のように記入されている．それぞれの遷移エネルギーをまとめると表1のようになる．この表より， P_1 のエネルギー（1.72 eV）にはほぼ一致する遷移はL点のDC''遷移であり， P_2 の方に一致する遷移は同じL点のDC'遷移である．その他の n_1 - Γ 線，Z点，L点CC''遷移エネルギーも P_1 のエネルギーに近いことから，これら遷移の総合的寄与により P_1 はブ



第7図 Biバンド分散

表1 バンド間直接遷移と各遷移エネルギー

対称点または線	遷移	遷移エネルギー/eV
n_1 - Γ	AA'	1.87
Z	BB'	1.83
	BB''	2.03
L	CC'	1.34
	CC''	1.85
	DC'	1.26
	DC''	1.77



第8図 第1ブリルアンゾーン
(逆格子ベクトル a_1^* , a_2^* , a_3^*)

ロードになっていると考えられる。

このようにして、Bi擬立方（010）面の発色は金属的なものではなく、 p 軌道由来の反結合性価電子バンドから結合性伝導バンドへのいくつかの直接遷移が関与した誘電応答の結果であることが明らかになった。

4 まとめ

本研究では、半金属であるBiの酸晶が発する酸化膜構造色の起源を明らかにすることを目的として、融液からの成長により作製した柱状擬立方Bi単結晶の（010）面に対する可視および近赤外の一部含む領域の反射率を測定し、そのピーク構造によって特徴付けられるスペクトルをエネルギーバンド理論に基づいて議論した。その結果、（010）面の発色は光沢を帯びた淡く赤みがかった白色であり、この発色は金属的なものではなくBiのバンド分散の特徴を反映したバンド間遷移による半導体的な誘電応答に起因することが明らかになった。本研究はBiの発色制御技術の基礎に位置付けられる。本研究を基に今後推進されるべき研究として、酸化膜構造の解明、膜厚と構造色の関係、合金化によるバンド構造制御下でのスペクトル測定や偏光特性などの実験、バンド計算を用いたスペクトルのシミュレーションなどが挙げられる。

謝 辞

本研究は平成29年度北海学園学術研究助成（一般研究）の支援を受けたものである。

参考文献

- 1) B. Abeles and S. Meiboo : Phys. Rev. 101, 544, 1956.
- 2) 田沼静一編：エキゾチック・メタルズ - 新しい金属伝導物質をさぐる，アグネ技術センター，1983. -
- 3) S. Otake et al. : J. Phys. Soc. Jpn. 49, 1824, 1980.
- 4) 日本金属学会編：半導体と半金属基礎と応用，アグネ技術センター〈金属物性基礎講座〉，1990.
- 5) L. Schubnikov and W. J. de Haas : Comm. Phys. Lab. Leiden, 207d35, 1930.
- 6) W. J. de Haas and P. M. van Alphen : Comm. Phys. Lab. Leiden, 212a, 3, 1930.
- 7) H. Fukuyama and R. Kubo : J. Phys. Soc. Jpn. 28, 570, 1970.
- 8) A. Nishide et al. : Phys. Rev. B81, 041309(R), 2010.
- 9) F. Jona : Surface Science, 8, 57, 1967.
- 10) S. Agergaard et al. : New Journal of Physics, 3, 15.1, 2001. 田辺弥佐久
- 11) 田辺弥佐久：日本金属學會誌. B, 14, 3, 17, 1950.
- 12) M. Yamamoto and J. Watanabe : Sci. Rep. Res. Insts. Tohoku Univ., 3A, 165, 1951.
- 13) 国立研究開発法人物質・材料研究機構AtomWork<<http://crystdb.nims.go.jp/>>（参照：<2018. 10. 19>）
- 14) Y. Xu et al. : J. Appl. Phys. Jpn. 50, 11RH02, 2011.