

シリコン表面上の半金属 Bi 超薄膜の同素変態

長尾忠昭[†]・柳沼 晋・J.T. SADOWSKI・斉藤峯雄^{*}藤川安仁・大野隆央^{*}・長谷川修司^{**}・櫻井利夫

東北大学金属材料研究所 ☎ 980 8577 宮城県仙台市青葉区片平 2 1 1

^{*}物質・材料研究機構計算材料科学研究センター ☎ 305 0047 茨城県つくば市千現 1 2 1^{**}東京大学大学院理学系研究科 ☎ 113 0033 東京都文京区本郷 7 3 1

(2005年1月20日受理)

Allotropic Transformation of Semimetal Bi Nanofilm on the Si Surface

Tadaaki NAGAO[†], Shin YAGINUMA, J.T. SADOWSKI, Mineo SAITO^{*},Yasunori FUJIKAWA, Takahisa OHNO^{*}, Shuji HASEGAWA^{**} and Toshio SAKURAI

Institute for Materials Research, Tohoku University, 2 1 1 Katahira, Aoba-ku, Sendai, Miyagi 980 8577

^{*}Computational Materials Science Center, National Institute for Materials Science, 1 2 1 Sengen, Tsukuba, Ibaraki 305 0047^{**}Department of Physics, University of Tokyo, 7 3 1 Hongo, Bunkyo-ku, Tokyo 113 0033

(Received January 20, 2005)

Group V elements are known to show rich allotropic transformation because their semimetallic bonding character can be easily shifted to either metallic or covalent side, for example by changing the applied pressure. Here, we report on our finding that such an allotropic transformation can be induced also by the change in the thickness of the film of Bi on the scale of several atomic layers. Our scanning tunneling microscopy and electron diffraction experiments revealed that a new two-dimensional allotrope of Bi forms on the Si surface. This pseudocubic {012}-oriented allotrope is stable up to several atomic layers at room temperature. As the thickness increases, the entire volume of the film transforms into a bulk single-crystal (001) phase, due to the increase in the bulk contribution to the cohesion. Based on our *ab initio* calculations, we propose that the new allotrope consists of black-phosphorus-like puckered-layers stabilized by saturating all the p_z dangling bonds in the film. The resulting film is very flat, compared to the growth of any known metal films, reflecting the inherent two-dimensional (2D) structure of the {012} and the (001) phases.

1. はじめに

半導体表面上に1原子層以下の金属を蒸着し反応させると、その蒸着量に応じて様々な安定な表面超構造が生じ、バルク物性とは全く異なる多彩な構造・低次元物性研究の舞台となっている¹⁾。一方、金属の蒸着量が1原子層以上の場合、良く知られた Stranski-Krastanov 成長 (SK 成長) が生じ、表面相 (2次元) と、余剰の金

属によるアイランド (3次元) とが相分離し混在してしまうため、2次元と3次元の中間の擬2次元物質とも呼べる“金属ナノ薄膜”の研究は難しかった。しかし最近、低温成長により平坦で膜厚の良く規定された金属ナノ薄膜の構築が可能となり、膜厚方向への電子波の閉じ込め効果などが盛んに研究されるようになった²⁻⁴⁾。そこでこの研究対象は、専らバルクと同様な原子配列構造をとる Pb や Ag などの薄膜であり、バルク結晶の知見をベースとした理解が可能な対象であった。一方で、もし、バルクでは存在し得ない特異な構造を持つ金属ナノ薄膜が見出されれば、その構造発現のメカニズムの解明とともに

E-mail: NAGAO.Tadaaki@nims.go.jp

[†] 現所属 物質・材料研究機構ナノマテリアル研究所

☎ 305 0044 茨城県つくば市並木 1 1

Table 1. Structural systematics of the high-pressure phases of group V elements. Notations used are A 17 (orthorhombic layered structure), A 7 (rhombohedral layered structure), PSC(primitive simple cubic structure), dist. PSC (monoclinic structure, which is regarded as a distorted PSC), BCC (body-centered cubic structure) and dist. BCC (tetragonal structure, which is regarded as a distorted BCC).

Element	Structure				
P	A 17	A 7	PSC		
As		A 7	PSC	dist.BCC	BCC
Sb		A 7		dist.BCC	BCC
Bi		A 7	dist.PSC	dist.BCC	BCC
low	← Pressure →		high		

に、新規な物性研究や機能探索の世界が広がるはずである。

そのような観点から、V 族元素は Table 1 に示したような多彩な相変態を生じ、ナノ薄膜新物質相の出現が期待できる有望な物質群であるといえる⁵⁾。V 族元素は、その電子状態・化学結合の性質が共有結合と金属結合とのボーダーラインに位置し、圧力変化などに応じて結合状態が劇的に変化する。これは、Table 1 に示した V 族元素の構造変化を見ると理解できる。最初の A 17 構造は puckered-layer structure と呼ばれ、黒燐のみが取る独特の共有結合的な層状構造である。次の A 7 構造もグラフィイトに類似の層状構造であり、ヒ素型構造と呼ばれる。その後、圧力増加とともに、構造は層状構造からより稠密で金属的な構造へと劇的に変化してゆく。この一連の構造変化の駆動力は“圧力”であるが、同様な相変態が物質の“サイズ(ここでは膜厚)”あるいは次元性を変化させることによって生ずるのでは? という素朴な期待が持てる。

中でも、特にバルク Bi は半金属の典型物質であり、その複雑なバンド構造に由来して様々なエキゾチックな物性を示すため⁶⁻⁸⁾、サイズや結晶構造変化などに際しても他の金属に比して常識を越えた劇的な変化を示す可能性が高い。Fig. 1 はバルク Bi の結晶構造である。Fig. 1 (a) からわかるように、[012] 方向から見ると立方晶に近い金属的な構造が現れる。一方この結晶を [001] 方向から見ると Fig. 1 (b) のように層状の共有結合的な構造として認識できる。このように、Bi は両性的な結合状態を持つと考えられ、圧力変化などによって結合性が共有性と金属性との間を容易に推移する。我々は、Bi をナノ薄膜として成長させた場合においても、原子層レベルの膜厚変化により、上述の圧力効果によるものと同様な相変態が生じることを見出した⁹⁾。膜厚の小さな場合は、これまでバルク黒燐しか観察例のなかった A

A7 structure (rhombohedral structure) of Bi

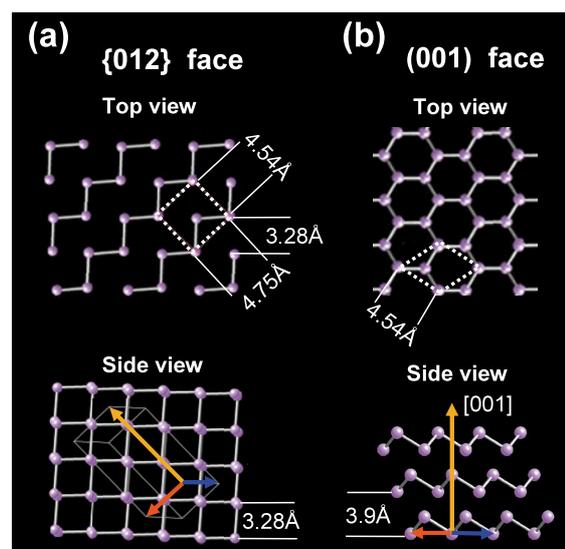


Fig. 1. Schematics of (a) top view and side view of the {012}-oriented phase and (b) top view and side view of the (001)-oriented phase, based on the so-called “distorted A 7 structure” of the bulk Bi [5]. The orange arrow is the trigonal c axis ([001] axis). Blue and red arrows are [100] and [010] axes (**a** and **b** axes), respectively. The two-dimensional unit cell in the {012} and (001) planes is indicated by each dotted white line.

17 構造的な puckered-layer structure が出現し、膜厚増加と共にバルク A 7 構造 (ヒ素型構造) へと相変態する。両構造ともに層状構造を持つため、強い 2 次元成長が促進され、結果として従来の常識を超えた非常に平坦で結晶性の高い膜が実現した。

2. モフォロジー変化

Fig. 2 は室温において、S(111)-7×7 清浄表面へ Bi を蒸着した場合のモフォロジー変化を、STM と 4 端子電気伝導測定でモニターした場合の実験結果である。Bi {012} 面の Bi 原子密度 9.27×10^{14} 個/cm² を 1 ML とし、0.43 ML/分のレートで蒸着した。実験は全て 1×10^{-10} Torr 以下の圧力で行った。

Bi の蒸着量とともに 2 段階の過程を経て、電気伝導度が上昇してゆくことがわかる。ステージ (i), (ii) では 1 ML 程度の濡れ層が形成され、その上に平坦なアイランドが成長する。その間、膜の伝導度はほとんど上昇しない。このため濡れ層自体の伝導性は小さく、また、アイランド 下地間の電氣的接合も弱く、巨視的な伝導経路の形成にはほとんど寄与しないことがわかる。しかし、ステージ (iii) において、ナノアイランドが表面平行方向に成長し、お互いに接合し始めると、電気伝導性

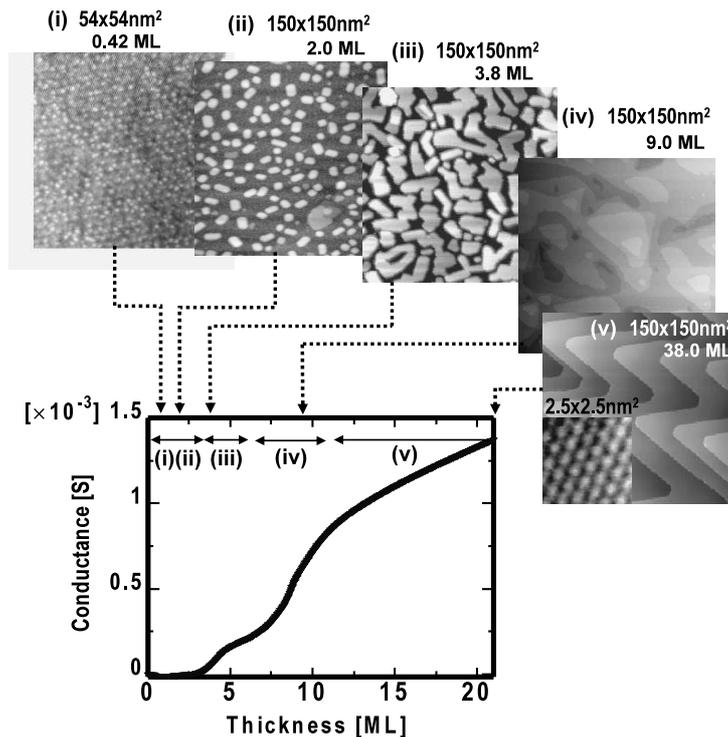


Fig. 2. Evolution of surface morphology observed by STM and dc conductance of the film, measured as a function of Bi film thickness. In stage (iii), the conductance increases due to the island percolation. The second conductance increase in stage (iv) cannot be understood solely by the surface morphology and suggests the crystallographic change of the film.

が生じる。このことは、このBiナノアイランドが導電性を持っていることを示唆している。その後(iv)において、アイランドの接合が完了し平坦な膜が完成した後も、さらに、伝導度の大幅な上昇が観測される。また、STM観察では、膜のステップ方向・モフォロジーが劇的に変化しており、膜内部の結晶構造に変化が生じていることがわかる。その際、電子状態などにも当然変化が起きていることが考えられる。その後は膜厚と共に、電気伝導度は単調に上昇してゆく。

3. 結晶構造変化

上記ステージ(iv)前後における構造変化を詳細に調べるため、スポットプロファイル分析低速電子回折 (spot-profile-analyzing low-energy electron diffraction: SPA-LEED) 装置を用いて観察を行った。Fig. 3 (a) は 2.5 ML における回折パターンであり、ランダムに吸着した濡れ層による高いバックグラウンドの中に、下地のSi(111)- 7×7 表面からの微弱な回折スポットが観測できる。(00)スポットの近傍を拡大すると、挿入図のようなリングが存在することがわかる。このリングはいわゆる、Henzlerリングと呼ばれ、リングの半径からアイラ

ンド間の平均距離などが求まる¹⁰⁾。この場合は、アイランド距離が120程度であることが求まり、Fig. 1のSTM像とも一致する。(b)は3.8 MLにおけるパターンであり、リングパターン(R_{Bi})が観測されることからBi膜が繊維構造を持つことがわかる。その後、リングパターン内部に非常にシャープなスポットが3回対称性を持って現れる(c)。さらに膜厚が増加すると、驚くべきことに、リングは完全に消失してしまい、単結晶状のナノ薄膜へと変化する(d)。(e)は、15.1 MLのBi膜を蒸着後に下地Siの[112]方向から観察したRHEEDパターンである。シャープなスポットから、この表面が高い周期性と平坦性を持つことがわかる。それに加えて、菊池パターンが観察できることから、膜内部の結晶性も非常に高いことがわかる。

さらに詳細な結晶構造の情報を得るため、SPA-LEEDの1次元プロファイル測定を行った。Fig. 4はSPA-LEEDの2次元パターンの拡大図と1次元スキャンである。(a)(d)の記号は、左側のパターンと右側の1次元スキャンとの対応関係を表している。4.4 MLにおけるリング R_{Bi} のプロファイル(a)と下地Si(111)のスポットを切るプロファイル(b)を比較することで、 R_{Bi}

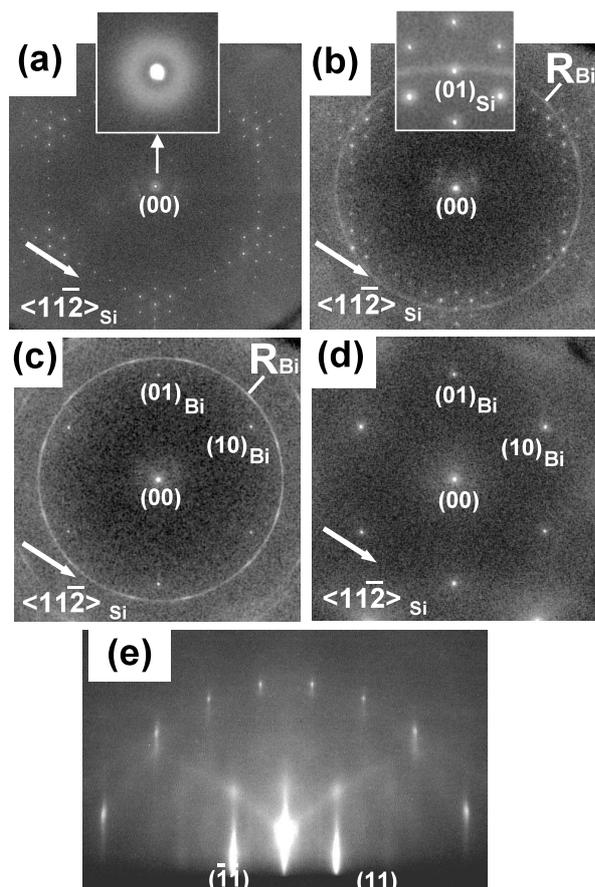


Fig. 3. Evolution of the SPA-LEED pattern (a)–(d) taken at RT as a function of Bi thickness. (a) 2.5 ML, (b) 4.2 ML, and (c) 7.2 ML, (d) 8.4 ML. The electron beam energy is 65.0 eV. Insets in (a) and (b) are the magnification around the (00) and the (01) spots, respectively. (e) RHEED pattern from a 15.1 ML film taken with 15 keV beam energy.

の半径が Si (111) 表面の基本並進ベクトル 1.89 \AA^{-1} より僅かに大きい $1.902 \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$ であることがわかった。この値は Fig. 1 (a) のように膜表面が {012} 面であるとした場合の逆格子基本並進ベクトルの大きさに正確に一致し、Fig. 1 (a) に示した 3.28 \AA の実空間距離に対応している。この一方、(c) の 16.9 ML における単結晶状の Bi 膜の回折スポットの位置は、(d) における Si (111) 表面の整数次回折スポットとの位置とは大きくずれており、一見すると格子不整合が非常に大きいように思われる。しかし、実は Bi 膜のスポットはちょうど 7×7 構造の $(6/70)$ 超格子回折スポットの位置に正確に重なっており、Bi 膜の単位胞 7 つと、下地 Si の単位胞 6 つが整合する “magic mismatch” あるいは “coincidence lattice” の関係で膜が成長していることがわかった。この (c) のパターンは、Fig. 1 の (001) 面からの回折に相当するが、求めた膜平行方向の格子定数 (4.48 \AA) は、

バルクの Bi (001) 面の格子定数 (4.54 \AA) と比べて 1.3 % 縮んでいる。この 1.3 % の収縮のために、膜は下地に対して完全なエピタキシャル関係で成長し、結晶性の極めて高い単結晶状の Bi (001) 膜が実現すると考えられる。

Fig. 2 に見たステージ (iv) で生じる 2 段階目の電気伝導度の上昇は、以上のように、{012} 膜から (001) 膜へと変化する際の電子状態変化と、膜の結晶性が繊維構造から単結晶膜へと変化することに起因すると考えられる。

4. ナノ薄膜同素体

ところで、上述の {012} 膜を STM で注意深く観察していると、この膜の構造が若干バルク結晶の構造とは異なって観察されることに気付く。実は、この小さな違いこそが、この膜の奇妙な成長を理解する上での重要なヒントを与える。1 つ目に気付く点は膜の高さ分布である。Fig. 5 (a) の例で示したように、バルク結晶の {012} 面の面間距離である 3.28 \AA (Fig. 1 (a) 参照) ではなく、ほとんど例外なくその倍の値の 6.6 \AA の整数倍が観察される。もう一点は高分解能 STM 観察における単位胞内の輝点の数である。理想表面では、Fig. 5 (b) の左に示されたように、単位胞内に 2 個の原子がほぼ同じ高さにある。このため、第一原理による電荷分布計算を用いた STM のシミュレーションによると、Fig. 5 (b) の中央の上側のように、2 つの輝点が単位胞内に現れる。しかし、実際に観察される高分解 STM 像は Fig. 5 (b) 右に示したように、 0.1 V 以下の小バイアス電圧を除いては、どのバイアス電圧においても一つの輝点しか観察できず、実際の表面は理想表面とは異なる構造をとっていることが強く示唆される。

そこで、上記第一原理計算において膜の構造を最適化した上で、再度 STM のシミュレーションを行ってみた。その結果、Fig. 5 (b) 中央の下側のように実験と一致する計算結果が得られた。最適化された膜の構造を、最適化前のバルク構造と共に Fig. 5 (c) に示した。最適化後の膜の構造のバルク構造との大きな相違点は、2 層ごとにペアリングを生じている点である。この構造は、ペアリングした層に対して平行方向から眺めると、皺が寄ったような構造になっているため pucker-layer structure と呼ばれる。この構造は、Table 1 に示した A 17 構造 (黒燐構造) に酷似している。このような結晶構造は、黒燐以外にはこれまで知られていない特異な結晶構造である。この構造と黒燐構造との相違点は、単位胞内の 2 つの原子の高さが 0.5 \AA 異なる点である。このようなランプリング構造を反映して、STM 像でも高い方の原子に

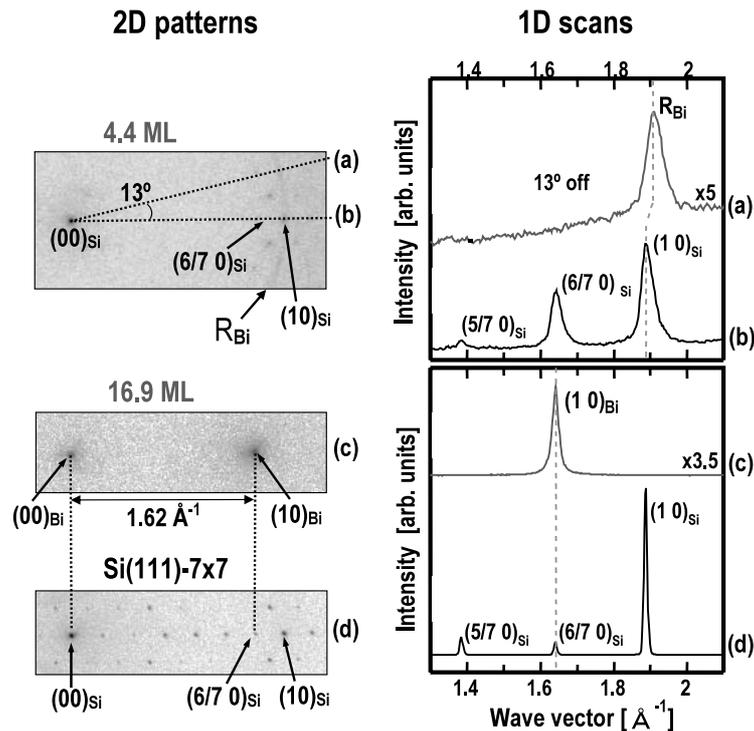


Fig. 4. SPA-LEED 2D patterns (left column) and 1 D profiles (right column) taken at thicknesses of 4.4 ML (stage (iii)) and 16.9 ML (stage (v)). Four different 1 D scans labeled (a) (d) in the right-hand side correspond to the line scans with the same labels in the left column. In the 2D pattern taken at 4.4 ML (upper left), texture ring R_{Bi} is observed. The radius of the ring R_{Bi} is $1.902 \pm 0.002 \text{ \AA}^{-1}$, corresponding to the expected value for the texture ring from the $\{012\}$ oriented Bi islands. Position of the (01) type spot of the 16.9 ML film locates exactly at the position of (6/7 0) spot position of the substrate Si(111)- 7×7 , which indicates the occurrence of “magic mismatch” between the Bi(001) phase and the Si(111)- 7×7 surface.

対応する一個の輝点しか観察されなかったということが理解できる。

この puckered-layer structure をとる理由は、Bi の共有結合的な側面を考慮して、以下のように直感的に理解できる。Fig. 5 (c) 左図のバルク構造では、表面ができると最近接ボンド（白色）が切れ、多数のダングリングボンドが生じてしまう。これを避けて膜垂直方向の p_z 結合が全て飽和するように、その結合の向きを上下反転させて2層ごとにペアリングしながら Fig. 5 (c) 右図のような puckered-layer structure を形成する。この際、水平方向の単位胞の大きさはバルクのまま安定である。このような構造はバルク Bi では不可能であり、厚さが数原子層にまでダウンサイズした場合の超薄膜において初めて発現可能である。数原子層の超薄膜において、下地の結晶構造の影響を強く受けながらその物質本来の原子配列構造とは異なる構造をとる例はいくつか知られて

いる。Bi の場合には、下地を色々取り替えても、同じ実験結果が得られ、膜厚変化のみがこの構造変化を引き起こす駆動力となっているようである¹¹⁾。したがって、圧力や温度をパラメータとする代わりに、膜厚方向のサイズ効果によって発現する新しい相という意味で、ここで発見した新しい構造は“ナノ薄膜同素体”と呼べよう。

5. ナノ薄膜同素変態

次に、この薄膜の構造安定性の膜厚依存性を第一原理エネルギー計算により調べた^{9, 12)}。Fig. 6 (a) は膜厚に対してプロットした(001)相と上記の新しい同素体(便宜的に $\{012\}$ 相と呼ぶ)の原子1個あたりのエネルギーであり、バルクの値を基準としている。計算は Bi_2H_2 分子、 BiH_3 分子を濡れ層として含む計算、濡れ層を含まない計算の3種類を行ったが、どの場合も結果はほぼ同じであった。グラフ中の膜厚は便宜的に濡れ層を含

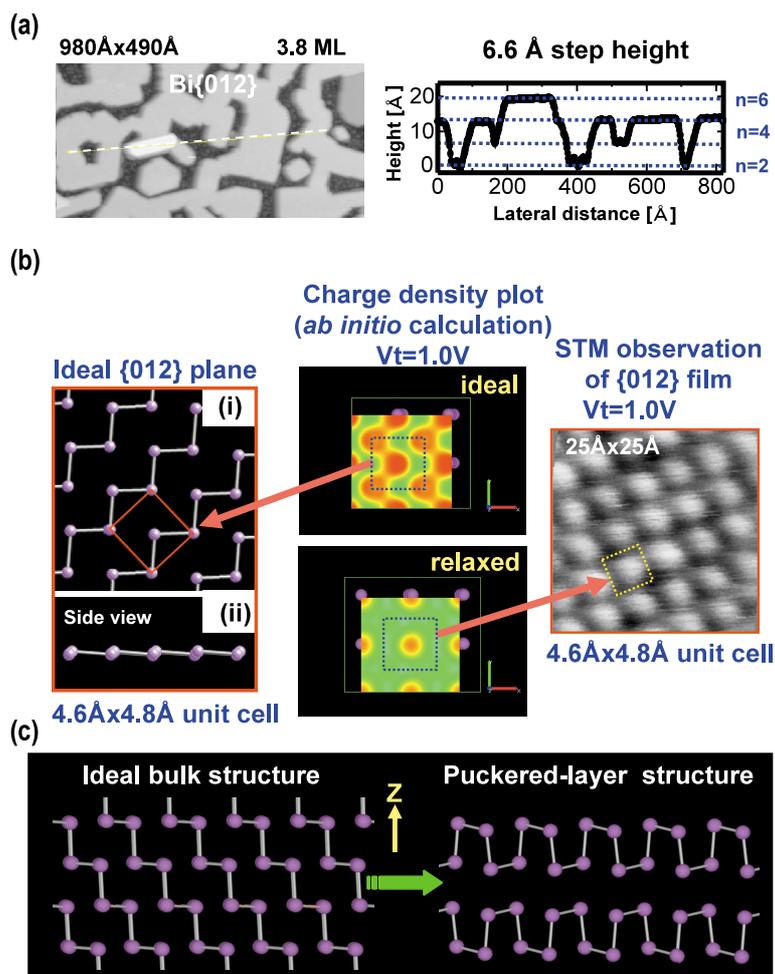


Fig. 5. (a) The left shows the STM images taken at 3.8 ML with 980×490 . Tip bias is 1.5 V. Right shows the STM profile corresponds to dotted line in the STM picture. (b) The left shows the top layer of the ideal {012} surface. Middle shows the calculated charge density plots of the ideal and the relaxed {012} surfaces. Red color indicates high electron density. The right shows the high-resolution STM image. (c) Structure of the bulk Bi and the structure of the relaxed 4 ML Bi film.

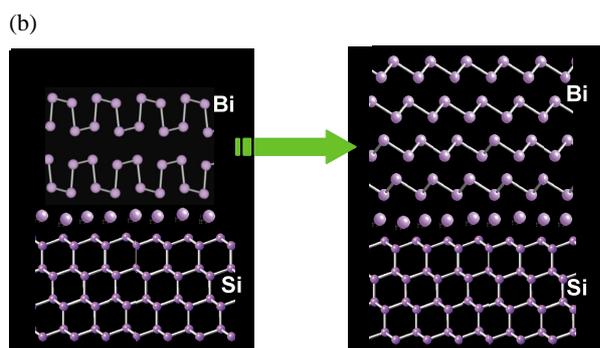
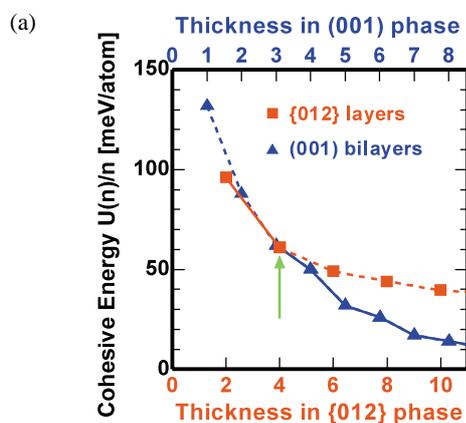


Fig. 6. (a) Cohesive energy $U(n)/n$ of the {012} and the (001) films calculated as a function of layer thickness n (red and blue curves, respectively). Stable regions are indicated by solid curves and unstable regions in dashed. Green arrow indicates the crossover thickness. Thickness value in this graph indicates the thickness of the slab crystal placed on the first wetting layer. (b) Schematic illustration of the transformation from the {012}-like “new 2D allotrope” to the bulk-like (001) phase at higher thickness.

ない膜の厚さで記述した(実験の表示値より1 ML 少ない値となる)。上述のように, $\{012\}$ 相は2層ごとにペアリングした構造を取り, 奇数層は不安定となる(Fig. 5(c) および Fig. 6(b) 参照)。 $\{012\}$ 相の層数を偶数層しかプロットしていないのはこのためである。同様に, (001)相も最小単位であるバイレイヤー単位で表現した⁹⁾。グラフからわかるように, 最小厚さの2層では $\{012\}$ 相の方が(001)相よりも約36 meV 安定である。これは, 第二近接までのボンドを考えると, (001)の場合はバイレイヤー間に存在する3本のボンドを切ることになるが, $\{012\}$ の方はz方向を向いた1本で済むからである。このため最初は $\{012\}$ の方が安定となる。その後, 膜厚と共に2つの相は更に安定化してゆくが, そのエネルギー曲線の傾きは $\{012\}$ の方が小さい。何故なら, $\{012\}$ 膜の膜厚が増大すると, 膜厚とともに歪みのエネルギーも蓄積されるからである。この理由としては, $\{012\}$ の puckered-layer structure の中には最近接の結合間の角度が本来の角度である87°から大きくずれたものが含まれるからである。それを反映して, エネルギー曲線の下がり方が(001)のそれに比べて鈍くなる。そのため, グラフのように両曲線のクロスオーバーが生じ, 観測したような相変態を誘起すると考えられる。

$\{012\}$ 相の puckered-layer structure も, (001)相のバイレイヤー構造も2次元構造である。これらの特徴的な2次元構造が, この膜が2次元成長するための強い駆動力となっている。まず $\{012\}$ 相の puckered-layer structure によるナノアイランドが横方向に成長して効果的に全表面を覆い, その後, 下地との整合性の高い(001)相へと相変態することで, 結晶性の高い膜が実現する。一度(001)相が形成されれば, 後はその層状構造による2次元成長が自動的に進行し, 平坦な膜が実現する。

6. おわりに

本稿で紹介したBi膜の成長様式は, 通常の金属膜におけるSK成長の常識を超えた奇妙な成長様式であった。両性的な結合をもつこの物質は, 膜厚の小さな領域では共有結合性を顕著化させ, 特異なペアリング構造(puckered-layer structure)をとり安定化する。このような構造安定性は膜成長様式にも大きく影響を及ぼすことが明らかになった。Biの電子物性はそのエキゾチックな振る舞いのため, グラファイトなどと共に, 古くからの研究対象となってきた⁸⁾。ごく最近, Biの表面や薄膜において, 期待されたように磁性や電子物性に関する新奇な現象が発見されたが^{7, 13, 14)}, 未だ原子レベルの構

造物性は解明されていなかった。過去に, フラーレン, グラフェン, ナノチューブなどが発見・構造解明されたことを契機に, 炭素系の低次元ナノ物質の研究が飛躍的に進んだように, 本研究を契機として, Biを含む低次元ナノ物質の, 新奇な電子物性・磁性に関する研究が大きく進展することを期待したい。

本研究は科学技術振興機構・さきがけ研究21, 科学技術振興調整費・若手任期付研究員支援, 科学研究費補助金 材料科学研究助成基金などの助成を受けて行った。

文 献

- 1) S. Hasegawa, X. Tong, S. Takeda, N. Sato and T. Nagao: Prog. Surf. Sci. **60**, 89 (1999).
- 2) J.J. Paggel, T. Miller and T.-C. Chiang: Science **283**, 1709 (1999).
- 3) I. Matsuda, H.W. Yeom, T. Tanikawa, K. Tono, T. Nagao, S. Hasegawa and T. Ohta: Phys. Rev. B **63**, 125325 (2001).
- 4) Y. Guo, Y.-F. Zhang, X.-Y. Bao, T.-Z. Han, Z. Tang, L.-X. Zhang, W.-G. Zhu, E.G. Wang, Q. Niu, Z.Q. Qiu, J.-F. Jia, Z.-X. Zhao and Q.-K. Xue: Science **306**, 1915 (2004).
- 5) H. Iwasaki and T. Kikegawa: Acta Cryst. B **53**, 353 (1997).
- 6) C.R. Ast and H. Hoehst: Phys. Rev. Lett. **90**, 016403 (2003).
- 7) Y.M. Koroteev, G. Bihlmayer, J.E. Gayone, E.V. Chulkov, S. Bluegel, P.M. Echenique and Ph. Hofmann: Phys. Rev. Lett. **93**, 046403 (2004).
- 8) 田沼静一教授退官記念出版編集委員会編集: “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).
- 9) T. Nagao, J.T. Sadowski, M. Saito, S. Yaginuma, Y. Fujikawa, T. Kogure, T. Ohno, Y. Hasegawa, S. Hasegawa and T. Sakurai: Phys. Rev. Lett. **93**, 105501 (2004).
- 10) K.D. Gronwald and M. Henzler: Surf. Sci. **117**, 180 (1982).
- 11) J.T. Sadowski and S. Brown: private communications, similar results to ours were observed on the Bi growth on the Si(111)-5×2-Au, Si(111)-√3×√3-Au, Si(111)√3×√3-Bi, and the graphite (0001) surfaces.
- 12) M. Saito, T. Ohno, T. Nagao, J.T. Sadowski, S. Yaginuma and T. Sakurai: to be published.
- 13) F.Y. Yang, K. Liu, K. Hong, D.H. Reich, P.C. Searson and C.L. Chien: Science **284**, 1335 (1999).
- 14) J.I. Pascual, G. Bihlmayer, Yu. M. Koroteev, H.-P. Rust, G. Ceballos, M. Hansmann, K. Horn, E.V. Chulkov, S. Bluegel, P.M. Echenique and Ph. Hofmann: Phys. Rev. Lett. **93**, 196802 (2004).