

# 黒鉛における負質量キャリアについて

竹 谷 謙 一\*

黒鉛 (Graphite) は半金属であるから、特有の電子的性質をもっている半面、実際のデバイス (Device) に応用しにくい欠点がある。しかし、黒鉛の Fermi 面は特徴的な負質量領域をもっているため、負質量をもったキャリアが実現できれば最も本質的な能動的デバイスの1つになる。

黒鉛の負質量領域が実際どのようなになっているかを Slonczewski-Weiss 及び McClure のモデルを使い、電子計算機でエネルギー状態の広い範囲にわたって計算し、負質量キャリア実現の可能性を考察した。

## 1. 序 論

トランジスタの発明以来、能動的固体電子デバイス (Solid state active device) の研究が盛んに行われ、多くの成果が得られている。それらの動作機構は固体のもっている種々の電子的性質のどれを利用するかによって様々である。たとえば、トランジスタは半導体のキャリアには電子と正孔の2種類があるという最も基本的な性質にもとづいている。またエネルギー帯の multivalley 構造を巧みに使った Gunn ダイオードは半導体の特徴的な電子的性質をつかった例として有名である。

負性抵抗をもった能動的デバイスを考えると、実際に電流電圧特性に負性抵抗領域をもつ場合と実効的 (effective) に負性抵抗をもつ場合がある。前者の例には Gunn ダイオードやトンネルダイオード等があり、後者の例には負質量をもったデバイス NEMAG (Negative Effective Mass Amplifier and Generator) が考えられる。これは H. Krömer が 1958 年 Phys. Rev. に始めて発表したもので<sup>(1)</sup>、その翌年 IRE に Ge, Si を使って具体的に詳しい考察と設計理論を提起した<sup>(2)</sup>。しかし、この NEMAG はその後実験的発展がなく今日に至っている。その理由はいろいろあるが、いわゆる負質量領域を十分広くとれる物質が発見されないこと (エネルギー帯構造の問題)、負質量領域にキャリアを励起することが難しいこと (Pumping の問題)、キャリアを長く負質量領域にとめておくことの困難性 (散乱機構の問題)、負質量キャリアと正質量キャリアのふり分けが難しいこと (両キャリアの混合、打ち消し合いの問題)、実際のデバイスとして信号のとり出し方 (実用上の問題) 等があげられる。その反面、負質量の概念は固体のエネルギー帯構造という最も本質的、特徴的な概念にもとづくものであり、しかもこれをデバイスにした時、広帯域、超高周波、低雑音の増幅器になるはずであるから、能動的デバイスの立場からきわめて重要である。

Ge, Si での負質量キャリア実現の実験が成功しなかった大きい理由の1つはエネルギー

\* 理工学部電気工学科教授 半導体工学

構造の負質量領域が狭いことであるといわれている。

この点、黒鉛の Fermi 面のエネルギー構造は結晶の面内 3 回対称性によって trigonal warping という負質量キャリア実現に有利な可能性をもっているので、吾々は電子計算機を使って広い範囲にわたって詳しく Fermi 面の構造を明らかにし、負質量実現の可能性を吟味、検討した。

## 2. 固体における負質量キャリア

電子（あるいは正孔）について

運動のエネルギー	$\varepsilon$
運動量ベクトル	$p$
波数ベクトル	$k$
角周波数	$\omega$
速度ベクトル	$v$

とすれば、よく知られているように

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon &= \hbar \omega \\ p &= \hbar k \\ v &= \frac{d\omega}{dk} = \frac{1}{k} \frac{d\varepsilon}{dk} \\ \frac{dp}{dt} &= \hbar \frac{dk}{dt} = F \quad (F \text{ は力}) \\ \frac{dv}{dt} &= \frac{1}{\hbar} \frac{d}{dt} \left( \frac{d\varepsilon}{dk} \right) = \frac{1}{\hbar} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \frac{dk}{dt} \\ &= \frac{1}{\hbar^2} \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} F \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(1)$$

の諸式から電子の実効質量を  $m^*$  として

$$m^* = \hbar^2 \left( \frac{d^2\varepsilon}{dk^2} \right)^{-1} \dots\dots\dots(2)$$

が得られる。すなわち、固体における電子（あるいは正孔）の実効質量は波数空間で考えたエネルギー帯構造がわかれば、 $\varepsilon$ - $k$  分散関係の 2 階微分の逆数できまる。したがって、 $\varepsilon$ - $k$  分散関係によってこの値は正にも負にもなり得る。もし  $\varepsilon$ - $k$  関係に inflection point があれば明らかに負になる。

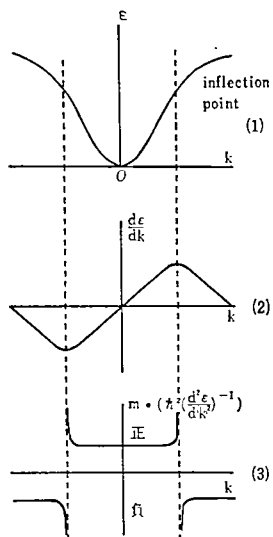
$m^*$  が負になるようなエネルギー帯構造をもった固体では、適当な外力によって電子を inflection point まで励起することができれば、電気伝導率は  $\sigma = q^2 n \tau / m^*$  であるから負性抵抗が得られる。

このような状態のキャリアは力と反対方向に加速され、電界の方向に流れることになる。

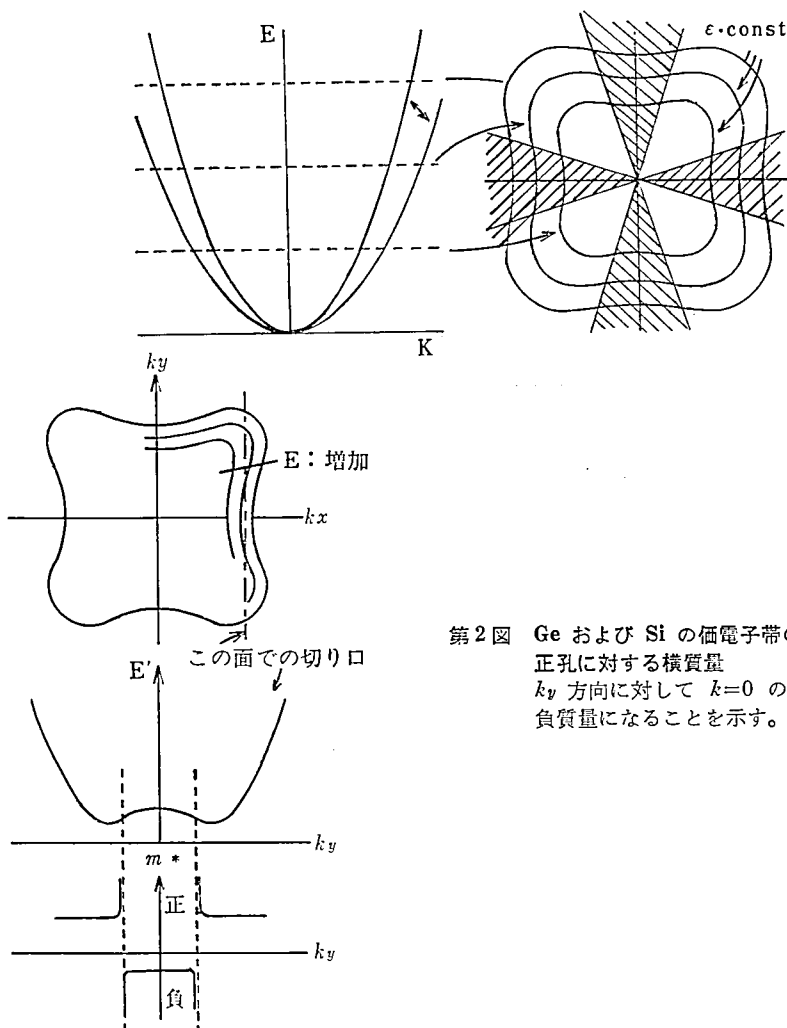
## 3. 負質量の 2 つの形

### 3.1 縦形負質量 (Longitudinal negative mass)

前述のごとく  $k$  のある方向の電子のエネルギー分散関係に inflection point があれば



第1図 固体内の電子の  $\epsilon-k$ ,  $v$   $m^*$  の関係  
inflection point より上の  $k$  の値では負質量になりうることを示す。



第2図 Ge および Si の価電子帯の重い  
正孔に対する横質量  
 $k_y$  方向に対して  $k=0$  の附近で  
負質量になることを示す。

負質量領域があるので、たとえば isotropic で non parabolic な半導体では第1図のようになり、負質量領域をもっている。 $I_nS_b$  の電子がこの形に属する。

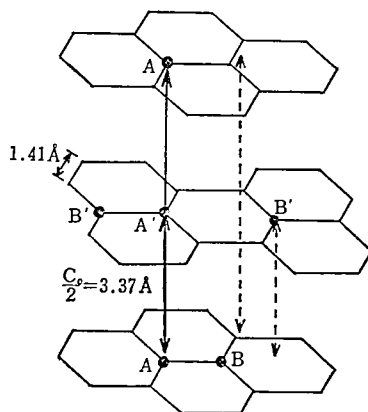
3.2 横形負質量 (Transverse negative mass) anisotropic で parabolic な半導体の場合は、 $k_z = \text{const}$ , で切ってエネルギーの等高線を見ると、結晶の対称性によっていくつかのエネルギーの“ゆがみ” (Warping) があり、負質量領域のもとになる。

たとえば、Ge の価電子帯の重い正孔の場合を第2図に示したが、4組の負質量領域(斜の部分)をもっている。

#### 4. 黒鉛における負質量キャリアの可能性

##### 4.1 黒鉛のエネルギー帯構造

黒鉛の結晶構造は第3図に示すように個3の近接原子を同じ面内にもった蜂の巣状の原子面が abab 順に積み重って構成されている。面内最近接原子間の距離は  $1.41 \text{ \AA}$  で面間距離は  $3.37 \text{ \AA}$  である。原子面を構成している原子には図のように隣接面の同じ位置に存在する形のもの (A, A' とする) と同じ位置にはない形のもの (B, B') がある。したがって、単位胞には AA'BB' の4個の原子が存在する。

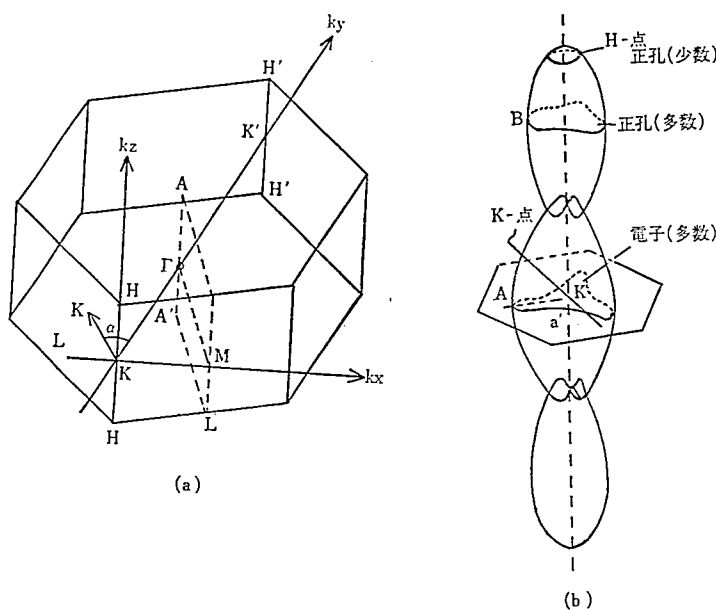


第3図 黒鉛の結晶構造

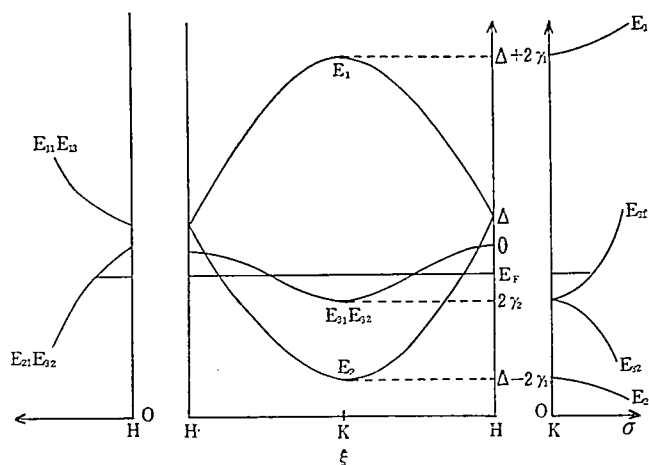
炭素の価電子4個のうち3個が  $\sigma$  電子といわれて隣接原子の結合にあずかり、残りの1個が  $\pi$  電子といわれ、比較的動き易く輸送現象に寄与するので、この  $\pi$  電子のエネルギー帯構造を考えれば十分である。3次元で考えたこのような結晶の Brillouin zone は第4図(a)のごとく正六角柱をなし、 $\pi$  電子はこの zone 内に完全に入っている。また、Fermi 面は HKH の近傍にあり、第4図(b)のごとき形をしている。

$\pi$  バンドの3次元構造は Slonczewski-Weiss<sup>(3)</sup> によって計算され、McClure<sup>(4)</sup> によって発展された。それによると、A と A' 原子の組による  $2p_z$  軌道からできる Bloch 波の和から生ずるバンド  $E_1$  (高いエネルギーに対応する) と同じく差から生ずるバンド  $E_2$  (低いエネルギーに対応), さらに B/B 原子の組の  $2p_z$  軌道からできる  $E_{31}$  バンドと  $E_{32}$  バンドができる。バンド  $E_1$  と  $E_2$  は Zone corner H と H' で縮退し、 $E_{31}$  と  $E_{32}$  は Zone edge で縮退している。その様子を第5図に示した。

よく知られているように、黒鉛は半金属であるから Fermi 面附近のバンド構造が電子



第4図 (a) 黒鉛の Brillouin zone と  
(b) Fermi 面



第5図 Brillouin zone の 1 稜 \$HKH\$ に沿う \$\pi\$ バンドのエネルギー変化  
\$\xi\$ は \$HKH\$ 方向の波動ベクトル, \$\sigma\$ は稜から遠ざかる方向の波動ベクトル

的性質に重要な意味をもっている。McClure は第4図の Brillouin zone に対して  $\sigma = \frac{1}{2} \sqrt{3} ak$  ( $a$  は格子定数) という量を導入して計算を進めた。これによると Fermi 面上の  $\sigma$  は約 0.03 となり, Brillouin zone corner と中心までは 3.6, zone の高さは 1.99 となる。さらに, エネルギーの零を適当にえらぶと Hamiltonian は

$$H = \begin{pmatrix} E_1 & 0 & H_{13} & H_{13}^* \\ 0 & E_2 & H_{23} & -H_{23}^* \\ H_{13}^* & H_{23} & E_3 & H_{33} \\ H_{13} & -H_{23} & H_{33} & E_3 \end{pmatrix} \quad \dots\dots\dots (6)$$

で表される。ただし

$$\left. \begin{aligned} E_1 &= A + \gamma_1 \Gamma + \frac{1}{2} \gamma_3 \Gamma^2 \\ E_2 &= A - \gamma_1 \Gamma + \frac{1}{2} \gamma_3 \Gamma^2 \\ E_3 &= \frac{1}{2} \gamma_2 \Gamma \\ H_{13} &= 2^{-\frac{1}{2}} (-\gamma_0 + \gamma_4 \Gamma) \sigma \exp(i\alpha) \\ H_{23} &= 2^{-\frac{1}{2}} (\gamma_0 + \gamma_4 \Gamma) \sigma \exp(i\alpha) \\ H_{33} &= \gamma_3 \Gamma \sigma \exp(i\alpha) \\ \Gamma &= 2 \cos\left(\frac{k_z c_0}{2}\right) \\ \sigma &= \frac{\sqrt{3}}{2} ak \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (7)$$

であり、バンドパラメータの物理的意味は次の通りである。

- $\gamma_0$ : 面内の A, B 原子間の  $p_\sigma$  の行列要素から出てくる量で、キャリアの面内方向の質量に関係する。
- $\gamma_1$ : A, A' 間の共鳴積分で、面内方向の質量に関係する。
- $\gamma_2$ : 第2近接面間の相互作用と原子軌道関数の  $\sigma$ - $\pi$  混合によるエネルギーでキャリアの密度と K 点でのキャリアの性質に関係する。
- $\gamma_3$ : 運動量  $p_\sigma$  の最近接層間の行列要素に比例する量で、結晶の3回対称を反映しバンドの歪みを与える。この効果は K 点で最も著しく、H 点では消失する。
- $\gamma_4$ :  $\gamma_3$  と同様の原因によるもので、その効果は伝導帯と価電帯の質量の差を与える。
- $\gamma_5$ :  $\gamma_2$  と同様の効果をもつ。
- A: A, B サイトが同等でないことによるエネルギー差で H 点近傍の少数キャリアに関係する。

また、これらのバンドパラメータの値は最近の実験結果により次のような値とされている。

$$\gamma_0 = 3.18, \quad \gamma_1 = 0.40, \quad \gamma_2 = -0.021, \quad \gamma_3 = 0.29, \quad \gamma_4 = 0.18, \quad \gamma_5 = 0.0183, \quad A = 0.009, \\ E_F = -0.0237 \text{ eV}$$

HKH 近傍のエネルギー面はこの Hamiltonian による永年方程式を厳密に解くことによって得られる。実際には、電子計算機によって計算可能である。

$k_z$  の余り大きくないところ、つまり H 点の近傍では  $E_1$  と  $E_2$  の値は  $E_3$  の値とかなり差があり、 $E_3$  の近傍のエネルギー値に対して次のような近似解が得られる<sup>(4)</sup>。

$$E = E_3 + A\sigma^2 \pm [B^2\sigma^4 - 2B\gamma_3\Gamma\sigma^3 \cos 3\alpha + \gamma_3^2\Gamma^2\sigma^2]^{\frac{1}{2}} \dots\dots\dots (8)$$

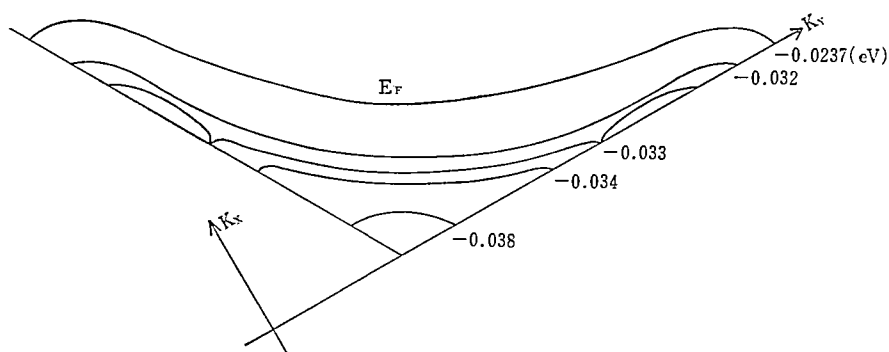
$$A = |H_{13}|^2/(E_3 - E_1) + |H_{23}|^2/(E_3 - E_2)$$

$$B = -|H_{13}|^2/(E_3 - E_1) + |H_{23}|^2/(E_3 - E_2)$$

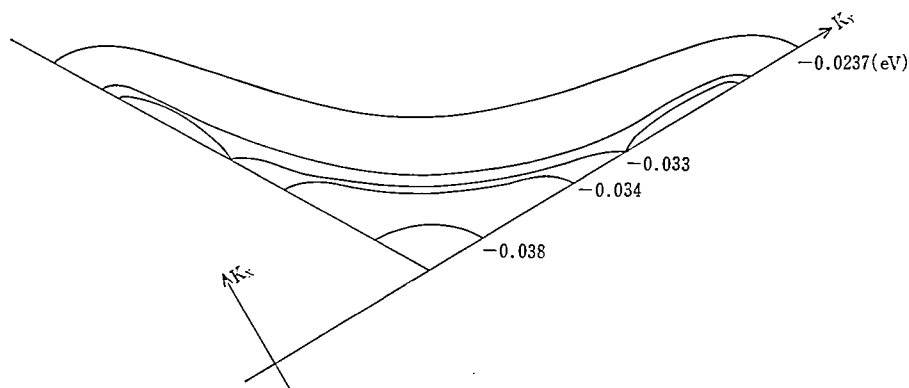
さらに  $k_z$  方向の特殊な位置に対しては他の形の解が得られている。これらの結果をもとにして HKH 近傍の Fermi 面とその附近のエネルギー面の計算を行い、負の質量の領域の範囲を調べることができる。

#### 4.2 黒鉛のエネルギー面の計算結果

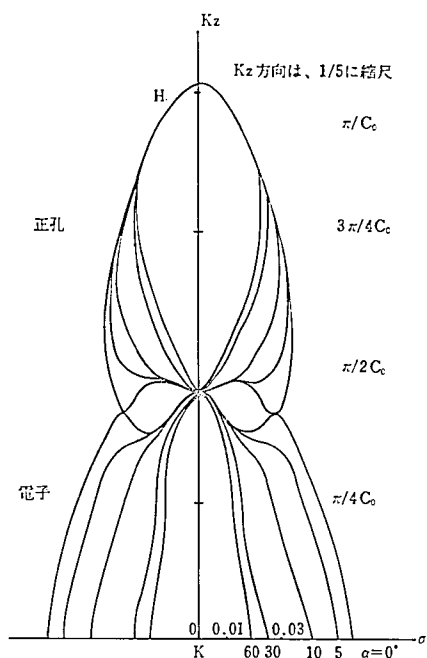
HKH 軸近傍におけるエネルギー面及び Fermi 面の前述の Hamiltonian とバンドパラ



第6図 K点における Fermi 面の断面とその附近のエネルギー等高線



第7図 近似式(8)より求めたK点における Fermi 面の断面とその附近のエネルギー等高線



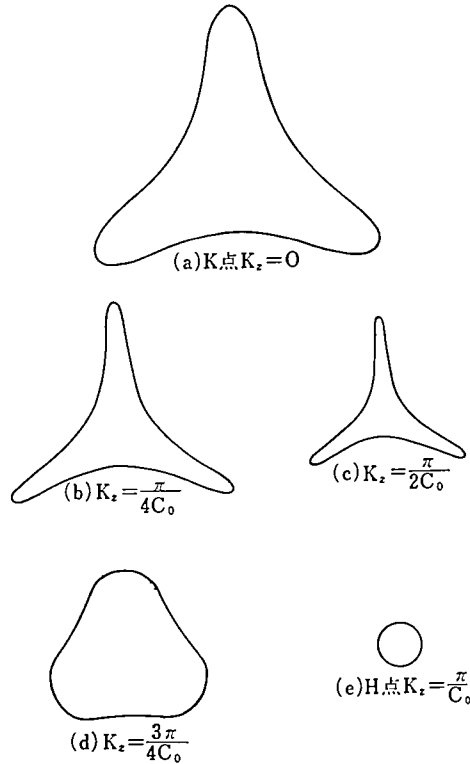
第8図 HKH 方向の Fermi 面の角度  $\alpha$   
(右からそれぞれ 0, 5, 10, 35, 60度)  
に対する Fermi 面の形

メータを用いて電子計算機で計算した。具体的には、一定のエネルギーに対して各  $k_z$  の値における  $\sigma$  と角度  $\alpha$  をパラメータにして Fermi 面とその附近のエネルギー面を求めた。

エネルギー範囲は  $-0.02\text{ eV}$  から  $-0.35\text{ eV}$  までの  $0.001\text{ eV}$  ごとの値と Fermi エネルギー  $E_F = -0.023\text{ eV}$  について、また  $k_z$  に対しては  $k_z = 0, \pi/4c_0, 7\pi/20c_0, 8\pi/20c_0, \pi/2, 13\pi/20c_0, 14\pi/20c_0, 3\pi/4c_0, 18\pi/20c_0, 19\pi/20c_0$  について計算した。

さらに、 $k_z = 0$  については近似式 (8) による計算も行い、近似の妥当性を調べた。

計算結果を第 6 図から第 9 図に示した。



第 9 図 HKH 方向における Fermi 面の断面

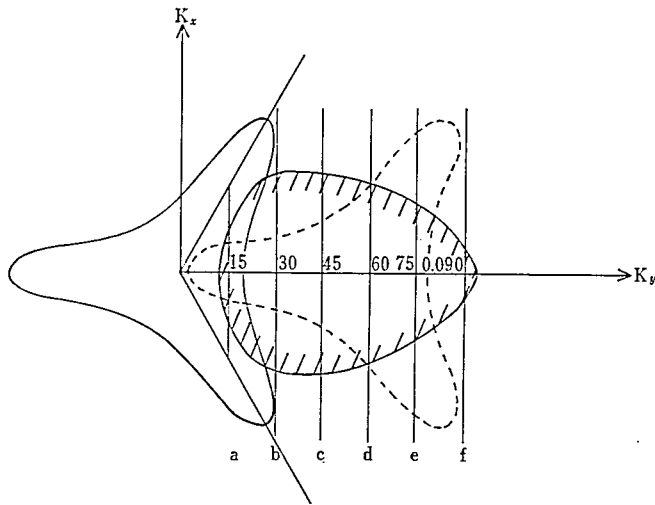
#### 4.3 負の実効質量領域

前述のようにエネルギー面の“ゆがみ”があれば負質量領域をもつが、第 6 図から第 9 図までの計算結果をみると明らかに 3 回対称によるエネルギー面の“ゆがみ”をもっている。その領域の範囲と実効質量を調べることによって黒鉛における負質量キャリアの可能性を明らかにすることができる。

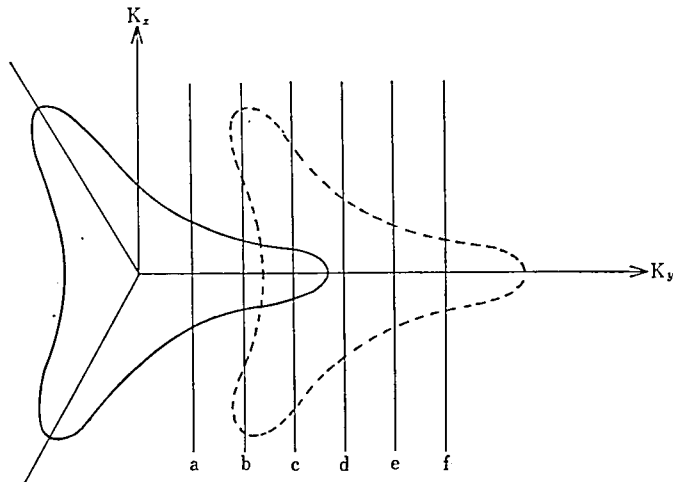
また、近似式 (8) から求めたものと (6) 式から正確に求めたものは殆どちがいのないことがわかる。したがって、 $k_x$  方向のエネルギー変化、2 階微分、実効質量は (8) 式によって計算し、その結果を第 10 図から第 12 図に示した。

第 10 図は第 6 図をもとにしたもので、 $k_x$  方向のエネルギー変化、2 階微分、を計算し負質量領域を求めると第 12 図を得た。第 11 図は第 10 図と鏡映対称な Fermi 面についてエネルギー面の“ゆがみ”を示したものである。





第10図 斜線で囲まれた領域は負質量領域を示す。電界により移動した Fermi 面を点線で示す。



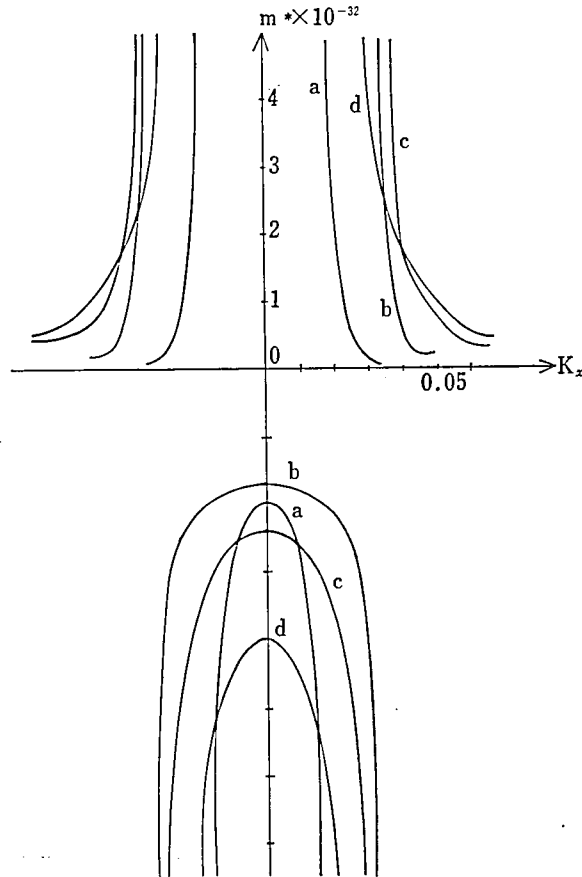
第11図 10図の Fermi 面に鏡面对称なフェルミ面について同様の有様を示す。

## 5. 黒鉛における負質量キャリアの可能性の考察

以上の如く、黒鉛では Fermi 面附近のエネルギー等高線の“ゆがみ”による横形負質量領域がかなり広く存在することがわかった。

(1) この負質量領域は Ge, Si の heavy hole band に対する領域に比べて広い。Ge, Si で負質量キャリア実現ができない大きな理由の1つがこの負質量領域が狭いことにあることを考えると黒鉛は有利である。

(2) さらに、 $k_z$  方向の広い範囲で計算した結果をみると (第8図と第9図) Fermi 面附近の電子のみならず、正孔も負質量になり得ることがわかった。これも新しい結果で、他の物質、たとえば Ge, Si に比べて有利である。



第12図 第10図から求めた実効質量

(3) その反面、第10図に示したように一つの六角柱の Fermi 面の負質量領域に、たとえば電界で正質量キャリアを加速して ( $k_y$  方向に) 負質量領域に励起すれば、黒鉛結晶の対称性のため、この Fermi 面とその鏡面对称の位置の Fermi 面がお互に負質量キャリアの生成を打消し合っている点は不利である。したがって、負質量領域への励起は電界以外の方法を考える必要がある。

(4) 負質量キャリアと正質量キャリアの割合の評価は Fermi 面の構造が複雑なため難しい。さらに、両者の打消し効果の中には両質量の大小、数、散乱機構がからんでいることを考慮しなければならない。

(5) 負質量キャリアの生成実現にはキャリアの散乱機構が大きな役目をしている。定性的に考えると、音響的フォノンや不純物との散乱はできるだけ小さくして光学的フォノンとだけ衝突することが望ましい。しかも、光学的フォノンのエネルギー  $\hbar\omega_0$  に比べて十分小さい外力エネルギーで負質量領域に励起することが必要であるが、具体的にどうすればよいか現在のところ不明である。

(6) 上述の各条件を適当に満したとしても、実際のデバイスにした時、入出力の取入れ、取出しをどのようにするかも大きな問題である。Krömer は電界で励起する場合の設計理論について議論しているが、黒鉛の場合電界励起の可能性は少ないので他の方法を考

えなければならない。

以上の諸点を考慮すると、黒鉛では電子、正孔の両者に対して十分広い負質量領域のあることは明らかであるが、実際に負質量キャリアを実現するには解決しなければならない多くの問題があると思われる。

#### あとがき

この研究の電子計算機による計算処理は電気通信大学大学院卒業生、増田達治君によって行われたものである。

#### 文 献

- (1) H. Krömer. Phys. Rev., 109, p 1856; March 1958
- (2) H. Krömer. Proc. IRE 47, p 397; March 1959
- (3) J. C. Slonczewski and P. R. Weiss, Phys. Rev., 109, p 272, 1958
- (4) J. W. McClure, IBMJ., 8 p 255, 1964

(53 年 9 月 11 日受理)