



半導体工学で何の疑問もなく使われているホールですが、「古典的な電子の海」における「電子の抜け穴」とする単純なモデルでは、ホールの本質を理解することはできません。この基礎講座では、バンドモデルに基づいて「k空間における量子状態としてのホール」を考え、電界・磁界の下でのホールの運動という視点に立ってホールの性質を解説します。

Keywords: electron hole, valence band, effective mass, Hall effect, k-space

1. ま え が き

半導体デバイスの教科書に何の疑いもなく現れるホール。ホールは普通「電子の海から電子が抜けた穴」であるとして説明されますが、それほど単純ではありません。Shockleyはその著書で、電子の抜け穴がいかに正の電荷と正の質量をもつ粒子として取り扱えるのかについて、かなりの紙数を費やして論述しています¹⁾。また、Kittelの教科書には、ホールについてよく整理された明解な説明があります²⁾。

この講座では、「ホール」の歴史を振り返るところからスタートし、バンドモデルを概説し、これに基づいて、ホールの電界・磁界中での振る舞いを易しく解説します。

2. ホールの概念はいつ誰が

短冊状の金属の板の長手方向に電流を流し、板の面に垂直に磁界を加えると、板の横手方向に、電流と磁界の積に比例する電位差を生じます。この効果は、1879年にE. Hallによって発見されたので、ホール (Hall) 効果と呼ばれます³⁾。この効果は、1892年にH. A. Lorentzによって、ローレンツ力による荷電粒子の偏向が原因であるとして解釈されました⁴⁾。ホール効果を現す物理量として、ホール係数 $R_H = E_H / J \cdot B$ (E_H : ホール電界, J : 電流密度, B : 磁束密度) が用いられますが、ローレンツの解釈では R_H は荷電粒子の密度 n と電荷 q の積の逆数 $1/nq$ に等しいのです。荷電粒子が電子であれば $q = -|e|$ なので、 R_H は負です。ほとんどの金属の R_H は負ですが、中にはAl, In, As, Beなど R_H が正のものがあります。このことは金属に見かけの正電荷があることを意味します。この見かけの正電荷が「満ちたバンドにおける電子の抜け穴」によることを見いだしたのは、R. Peierlsで1928年(論文刊行は1929年)のことでした⁵⁾。したがって、ホールの概念は、Peierlsが確立した

といってもよいでしょう。

3. 半導体のバンド構造

この章では、バンドモデルになじみのない読者のためにバンドモデルを概説しておきましょう⁶⁾。詳細は、文献2などをお読みください。固体結晶の中の電子は、結晶全体に広がっており、かつ結晶格子の周期性をもっており、自由電子を表す平面波の波動関数 e^{ikx} を格子の繰り返しをもつ周期関数 $u_k(x)$ で変調したブロッホ関数で表されます(ここでは、簡単のため次元のモデルを考えています)。波動関数 e^{ikx} における k は波数と呼ばれます。電子波の空間的な波長を λ とすると $k = 2\pi/\lambda$ で与えられ、 k は空間周波数に相当します。電子波の運動量 p は $p = \hbar k$ で与えられますから、 k は結晶中の電子の運動量の尺度であると解釈することができます。

周期ポテンシャルの下で、シュレーディンガー方程式を解いてブロッホ関数の固有状態を計算すると、その固有エネルギー E は波数 k の関数となります。これを図に表したものを分散曲線または $E-k$ 曲線と呼びます。もし周期ポテンシャルの振幅がゼロであったときには、ブロッホ関数は平面波となり、自由電子の分散曲線 $E = p^2/2m = (\hbar k)^2/2m$ を与えます。周期ポテンシャルの下では、 $E-k$ 曲線を格子の繰り返し周期 l の逆数の 2π 倍の周期 $g = 2\pi/l$ の整数倍だけずらせた曲線も固有エネルギーを与え、 E は図1の点線のような k の多価関数になります。 g の周期をもつ格子を逆格子といいます。

周期ポテンシャルが有限の大きさをもつ場合には、 $E-k$ 曲線どうしに反発が生じて、図1の実線で表される $E-k$ 曲線になります。図中に書きましたように曲線どうしが交わる付近では、右に進む波と左に進む波の混成が起きて定在波が立っており、ポテンシャルの中心がある原子位置に波動関数の腹がくるか節がくるかでエネルギーが異なる

(独) 科学技術振興機構 戦略的創造研究推進事業さきがけ「次世代デバイス」研究総括 分類番号 3.1, 5.1
〒102-0075 東京都千代田区三番町5 三番町ビル. e-mail: katsuaki.sato@nifty.com
What is an electron hole? Katsuaki SATO. Japan Science and Technology Agency, Research Supervisor PRESTO Project "Next Generation devices" (Sambancho Bldg., 5 Sambancho, Chiyoda-ku, Tokyo 102-0075)

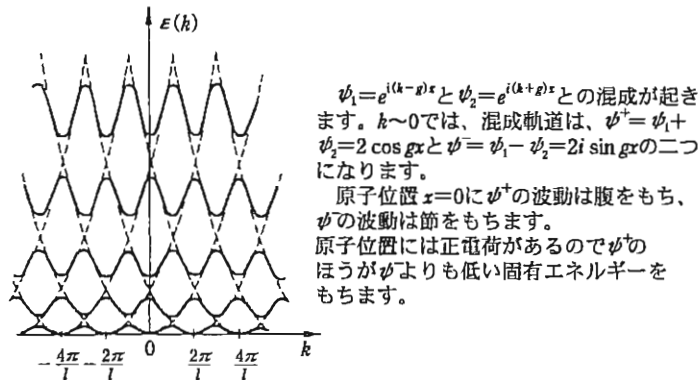


図1 周期ポテンシャルの下でのブロッホ関数の固有エネルギーは波数 k の多価関数になる。点線はポテンシャルの振幅 0 のとき、実線は有限の周期ポテンシャルがある場合です。

るため反発が起きるので、

図1において、電子のエネルギー E は k 軸において逆格子の周期で繰り返されていますから、 $k=0$ を含む逆格子1周期分の分散曲線さえ示せば変化の様子を十分に表すことができます。この範囲 $[-\pi/l \leq k \leq +\pi/l]$ のことを第1ブリルアンゾーンといいます。図1の $E-k$ 曲線から第1ブリルアンゾーンを切り出したものを図2に示します。

このとき電子のエネルギーが取りうる値は、図2の右図の網をかけたところに示すように幅をもっており、エネルギー帯(バンド)と呼び、図2のようなエネルギー分散の図をバンド構造といいます。バンドとバンドの間には電子が取ることのできないエネルギー範囲があり、バンドギャップ(バンドのすき間)と呼びます。バンドギャップの大きさは、周期ポテンシャル $V(x)$ を

$$V(x) = \sum_{n=-\infty}^{\infty} V_n \exp(ngx)$$

という式でフーリエ展開したときの n 次のフーリエ係数 V_n の2倍で表されます。ちなみに図2におけるバンドギャップ1の大きさは $2V_1$ 、バンドギャップ2の大きさは $2V_2$ です。

電子をバンドの下から順に詰めていくことを考えましょ

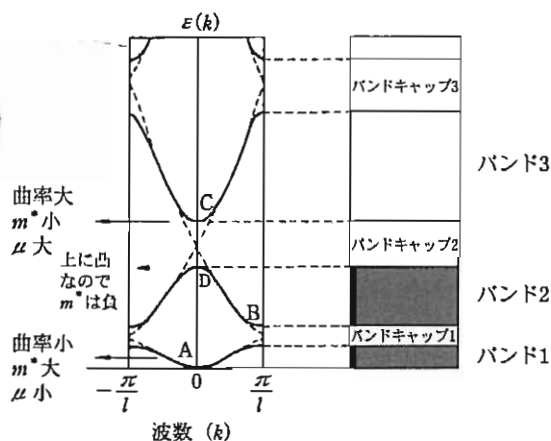


図2 エネルギーバンドの分散 $\epsilon(k)$ と有効質量 m^* (m^* はAで大きく、Cで小さい)。

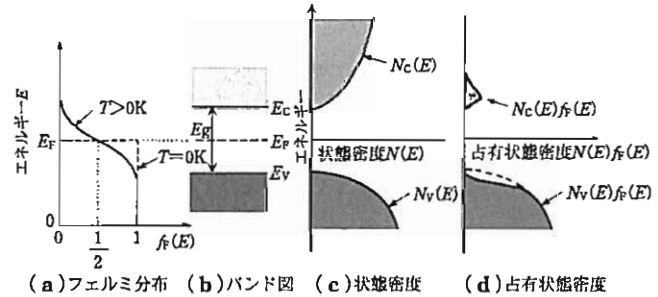


図3 フェルミ分布、状態密度と占有状態密度。 E_F はフェルミ準位、 E_c は伝導帯下端のエネルギー、 E_v は価電子帯上端のエネルギー、 E_g はバンドギャップ、 $N_c(E)$ 、 $N_v(E)$ はそれぞれ伝導帯と価電子帯の状態密度曲線を表す。

う。外殻電子が4個あるとしましょう。スピンも入れて各バンドには2個の状態があるので、バンド1とバンド2は電子で満たされ、バンド3には電子が空っぽであるというような状況が起きます。これが半導体のバンド構造です。電子が満ちているバンドのうち、一番上にあるバンド(図2のバンド2)を価電子帯、電子の満ちていない一番下のバンド(図2のバンド3)を伝導帯と呼びます。

4. ホールはどうやって生じるか?

この章では、上に述べたようなバンド構造をもつ半導体において、どのようにしてホールが生じるのかを述べます。

4.1 真性半導体において温度が上がるとホールが生じる

電子はフェルミ粒子なので固体中で電子がどのエネルギーにどれだけ分布するかはフェルミ分布関数

$$f_F(E) = \frac{1}{1 + \exp((E - E_F)/kT)}$$

に従います。ここに E_F はフェルミ準位です。この関数 $f_F(E)$ は、温度が絶対零度に近づくと ($T \rightarrow 0$) に

$$f_F(E) = \begin{cases} 0 & (E > E_F) \\ 1/2 & (E = E_F) \\ 1 & (E < E_F) \end{cases}$$

* 下の階級に電子が? *

となるステップ状の関数で、図3(a)の点線で表されます。温度が上がると、温度変化のステップは図3(a)の実線で表されるように緩やかになります。図3(b)に示すように半導体では価電子帯、伝導帯の二つのバンドに分かれています。それぞれが図3(c)で表されるような状態密度 $N_v(E)$ 、 $N_c(E)$ をもち、バンドギャップには状態をもちません。図3(d)は状態密度 $N(E)$ と分布関数 $f_F(E)$ の積で、実際の電子の占有状態密度です。この結果、温度が上がると伝導帯の底に電子が分布するとともに、その分だけ価電子帯の頂付近の電子分布は削られますが、これを「電子が抜けた分だけホールが分布する」と考えるのです。ある温度 T におけるホールの分布確率は、 $1 - f_F(E)$ で与えられ、

$$1 - f_F(E) = \frac{\exp((E - E_F)/kT)}{1 + \exp((E - E_F)/kT)}$$

と表されますが、価電子帯頂付近では $E \approx E_v$ なので分母

の $\exp((E - E_F)/kT)$ は 1 よりはるかに小さいため、

$$1 - f_e(E) \approx \exp\left(\frac{E - E_F}{kT}\right)$$

と近似され、ホール密度はボルツマン分布に従って温度上昇とともに指数関数的に増加します。その活性化エネルギーは $E_V - E_F$ で与えられ、真性半導体では E_F はバンドギャップのほぼ真ん中にくるので $E_V - E_F \approx E_g/2$ となります。

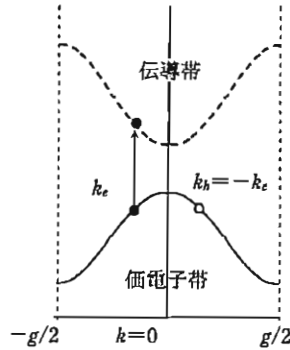


図4 ホールの波数 k_h は、電子波数 k_e と異符号。

4.2 不純物ドーピングによるホールの生成

電子が主なキャリア（電気の運び手）である半導体を n 型半導体、ホールが主たるキャリアであるような半導体を p 型半導体と呼びます。Si 結晶の場合、Si より外殻電子数が多い V 族の P や As（ドナー）が Si 原子に置き換わると n 型になります。Si に外殻電子数が少ない III 族の B や Al（アクセプター）をドーピングすると p 型になります。

Si（4 価）にアクセプターとして III 族元素（3 価）をドーピングすると、その元素の位置には負電荷が導入されます。一方、この元素が周りの Si と共有結合を保つためには 4 個の電子が必要ですが、III 族元素には 3 個しか外殻電子がありませんから、足りない電子は周りの Si において結合からもってくるしかありません。これによって価電子帯にはホールが導入されます。このホールはアクセプター位置の負電荷に束縛されて中性アクセプターとなり、価電子帯の頂より束縛エネルギー ΔE_a だけ高いエネルギー位置にアクセプター準位を作ります。アクセプター準位と価電子帯頂の間にボルツマン分布が成り立ち、温度が上がると、価電子帯にホールが供給されます。アクセプターの束縛エネルギー ΔE_a が熱エネルギー kT に比べて同程度か小さければ、アクセプター密度とほぼ同数のホールが価電子帯に供給されます。

4.3 バンド間遷移で残されたホールの波数は?

半導体にバンドギャップを超えるエネルギーの光を照射すると光学遷移が起きます。GaAs のような直接バンドギャップの半導体においては、光学遷移によって、満ちた価電子帯から空いた伝導帯に電子が遷移するとき、価電子帯にはホールが生成されます。直接遷移では波数が保存されます。満ちた価電子帯の全量子状態の波数の総和は 0 でしたから、 k_e という波数をもつ価電子帯の状態が光を吸って伝導帯に励起される時、残されたホールの波数を k_h とすると、 $k_e + k_h = 0$ が成立し、 $k_h = -k_e$ が導かれます（図 4）。ホールの波数は、元の電子の波数と異符号で、光学遷移の前後で電子系全体の波数の総和は変化しません。Si のように間接バンドギャップをもつ半導体では、価電子帯頂の波数と伝導帯底の波数が異なるためバンド間遷移における波

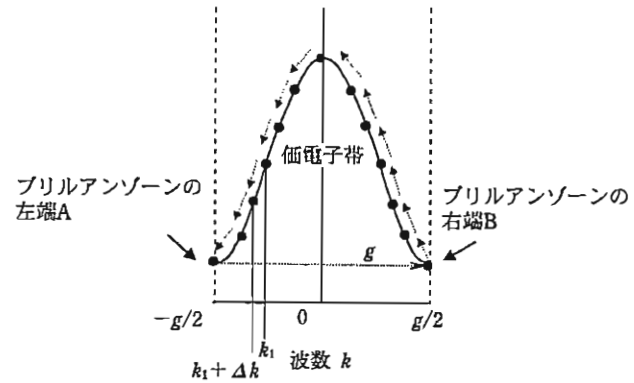


図5 満ちた価電子帯電子に電界を加えると。

数の保存則が成り立たないので、フォノンの波数 q の助けを借りて遷移します。この場合は $k_h \pm q = k_e$ となります。

5. 電界・磁界の下でのホールの振る舞い

5.1 満ちた価電子帯の電子は電界を加えても動けない

ホールの電界中での振る舞いを考えるにあたって、初めに満ちた価電子帯の電子がいかに古典的な電子と異なっているかを示しましょう。ここでは簡単のため次元の系を考えます。また、 k 空間での電子状態の変化という視点で考察します。

図 5 をご覧ください。x 方向に電界 E を加えて満ちた価電子帯の電子を加速することを考えてみましょう。このときの運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{p}}{dt} = \hbar \frac{d\mathbf{k}}{dt} = e\mathbf{E}$$

となりますから、微小時間 Δt の間に波数 k_1 は微少量 $\Delta k = -eE\Delta t/\hbar$ だけ変化して $k_1 + \Delta k$ という状態に移動します。この移動は、 k 空間のすべての電子状態について一斉に起きます。なぜならブロッホの波動関数は結晶全体に広がっているからです。

E が正であれば、すべての k 点の電子状態に対して k が減少する方向、つまり、左に移動が起きます。ブリルアンゾーンの左端 A ($k = -g/2 = -\pi/l$) の状態については、逆格子ベクトル g だけ離れたもう一方の端 B ($k = -g/2 + g = \pi/l$) の状態と等価なので、A \rightarrow B という移動（波数の反転）が起き、この波数をもっていた電子状態が左に動いた跡を埋めます。

このため、満ちた価電子帯に電界を加えても系全体の運動量が増加することはありません。したがって、純粋の半導体の絶対零度での価電子を考える限り、電子は電界によって動くことができません。これが古典的な電子描像との違いです。実空間で見ると、右に進む電子と左に進む電子が同数あって、打ち消しているとみることができます。

5.2 電界を印加したときのホールの運動：有効質量は負?

熱的、光学的に伝導帯に電子が励起され、ホールが価電

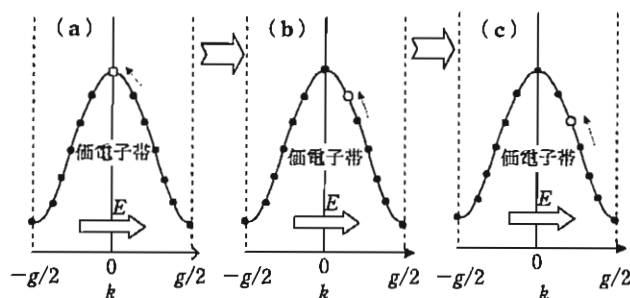


図6 電界を印加したときの価電子帯ホールの k 空間での移動。

子帯に生成されたときの電気伝導について考えましょう。

電界 E を加えますと、伝導帯の電子は E の向きとは逆向きに加速してエネルギーの高い状態に移ることができるので電気が流れます。価電子帯では、加速された電子が電界 E と逆の方向に移動して抜け穴を埋めるので、抜け穴は電界 E の方向に移動し、やはり電流が流れます。図6は、電界印加の下での価電子帯ホールの量子状態の k 空間での移動を示しています。(a)に示すように価電子帯のてっぺんにホールがあったとします。電界 E を加えると右隣の k の状態から電子が移動しホールを埋めます。こうしてホールは(a)→(b)→(c)のように k が増加する方向(右)に移動します。結晶中の電子の場合の伝導帯底や価電子帯頂付近の $E-k$ 曲線は近似的に自由電子の場合 $E=p^2/2m=\hbar^2k^2/2m$ と同様に k の2次関数で表されますが、その係数 $(\hbar^2/2m)$ の m として自由電子質量ではなく有効質量 m_e^* を用いる必要があります。

有効質量 m^* は $m^*=\hbar^2/(d^2E/dk^2)$ 、すなわち、分散曲線の k 空間での2回微分(すなわち曲率)の逆数に比例します。図2のバンド図に書き加えたように、A付近では曲線の曲率が小さいので m_e^* は重く、C付近では曲線の曲率が大きいので m_e^* は軽くなっています。また、価電子帯の頂Dの付近では、電子の m_e^* は負になっています。

価電子帯頂付近にホール(電子の抜け穴)があるときに電界 E を印加したときの運動の様子はホールの有効質量 m_h^* として

$$\frac{dv}{dt} = \frac{1}{m_h^*} \frac{dp}{dt} = \frac{\hbar}{m_h^*} \frac{dk}{dt} = \frac{qE}{m_h^*}$$

で表されますが、電界と同じ向きに加速が起きることを説明するには $q/m_h^* > 0$ でなければなりません。これを満足するには $q=-|e| < 0$, $m_h^*=m_e^* < 0$ としても、 $q=|e| > 0$, $m_h^*=-m_e^* > 0$ としてもよいのですが、通常は後者の定義を採って、ホールの電荷も有効質量も正として扱っているのです。ホールのエネルギーを縦軸上向きにとれば、価電子帯は下に凸となり、有効質量を正に採ったことが正当化されるでしょう。

整理しておく、価電子帯に入りうる電子の総数を n としたとき、 $n-1$ 個の電子から成り立つ系における電子系全体の電界中の運動は、正の電荷をもち正の有効質量をもつ

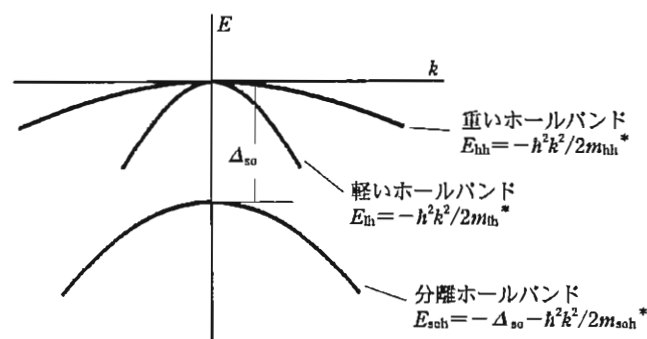


図7 価電子帯の分裂。

たホール1個の運動と等価なのです。

5.3 ホールは実在しないのになぜホール係数が正に?

電界と磁界がある場合のホールの運動を考えると、よくある質問は、「ホールは電子の抜け穴であって実在しない粒子であり、実際に動くのは電子なのだからホール係数が正になるはずがないのではないか」というものです。答えは、価電子帯の電子を単なる古典的な電子の集まりとみてはいけないということです。磁界がある場合の電子の運動は二次元の k 空間で考える必要があります。

価電子帯が満ちている場合を考えますと、 k 空間のすべての点(量子状態)において電界 E_x および磁界 B と垂直に波数の変化 $\Delta k_y = qv_x B \Delta t / \hbar$ が生じますが、全体が一緒に移動し(ブリルアンゾーンの端の量子状態が動いた後は他端から埋める)、全体として y 方向の波数の変化は生じないのです。ここが古典電子描像との違いです。ここで、価電子帯の頂に電子状態の空席ができると、空席を埋めるように、波数が Δk_y だけ異なる近傍の電子状態が移動してきます。これを、有効質量が正で正電荷をもつ空席(ホール)が電子と反対向きに移動したと見なせば、正のホール係数が説明できるのです。

6. 価電子帯はなぜ複雑な形?

実際の半導体のバンド構造は図2ほどシンプルではありません。図7は価電子帯の $E-k$ 曲線を模式的に示しています。価電子帯は曲率の異なる三つのバンドから構成されます。 $k=0$ において価電子帯の電子は p 軌道と同じ性質をもっています。p 軌道は軌道角運動量の量子数 l が1なので、三つの軌道が3重(スピンまで入れると6重)に縮退しています。三つの p 軌道 p_x, p_y, p_z の代わりに、 z 軸を量子化軸として $p^+ = p_x + ip_y$ ($l_z = +1$ に対応)、 $p^- = p_x - ip_y$ ($l_z = -1$ に対応) および p_z ($l_z = 0$ に対応) の三つに書き換えることができます。 p^+ は右回りの軌道状態、 p^- は左回りの軌道状態に対応します。電子はスピン $s=1/2$ ($s_z=1/2$) をもつので軌道状態とカップルして、全角運動量量子数 $j=l+s$ を考えなければなりません。 $|j|=3/2$ なので、量子化軸の成分は $j_z = \pm 3/2, \pm 1/2$ の四つです。 $j_z = \pm 3/2$ に対応する ($l_z = +1, s_z = +1/2$) と ($l_z =$

$-1, s_z = -1/2$) の二つの状態が重いホールバンドです。 $J_z = \pm 1/2$ に対応する 4 状態のうち、 $|l_z|=1$ の 2 状態 ($l_z = +1, s_z = -1/2$), ($l_z = -1, s_z = +1/2$) と、 $|l_z|=0$ の 2 状態 ($l_z = 0, s_z = +1/2$), ($l_z = 0, s_z = -1/2$) はスピン軌道相互作用 Δ_{so} によって軽いホールバンドと分離ホールバンドに分裂します。 Δ_{so} は相対論の効果ですから重い元素が入っているほど分離は大きくなります。 このようにスピンは非磁性の半導体においても重要な働きをしています。「ホールも電子と同様にスピンをもちますか」という質問をよく受けますが、非磁性半導体において電子を取り除く前は上向きスピンと下向きスピンは同数あって磁気モーメントは打ち消していましたから、電子の抜け穴ができると、それまで打ち消されていた電子系のもつスピンの現れるのです。

7. お す び

ホールについてよくある疑問点に対し、バンドモデルに基づいて記述しました。紙数の関係で詳細は記述できませんでしたが、「今さら聞けない」読者の何らかのご参考になれば幸いです。

文 献

- 1) W. Shockley: *Electrons and Holes in Semiconductors, With Applications to Transistor Electronics* (D. Van Nostrand, 1950), 邦訳; 川村 肇訳: 半導体物理学 (上, 下) (吉岡書店, 1957-1958).
- 2) C. Kittel: *Introduction to Solid State Physics 8th Ed.* (John Wiley & Sons, 2005), 邦訳; 宇野良清, 新関駒二郎, 山下次郎, 津屋 昇, 森田 章訳: キッテル固体物理学入門 第8版, 第8章 (丸善, 2005).
- 3) E. H. Hall: *Amer. J. Mathem.* 2, 287 (1879).
- 4) H. A. Lorentz: *Arch. Neerl. Sci. Exactes Nat.* 25, 363 (1892).
- 5) R. Peierls: *Z.Phys.* 53, 255 (1929); (*Phys. Z.*) 30, 273 (1929).
- 6) 佐藤勝昭, 越田信義: 応用電子物性工学 (コロナ社, 1989).
(2010年5月6日 受理)



さとう かつあき
佐藤 勝昭

1966年京都大学大学院修士課程修了, 同年NHK入局, 68年から基礎研究所, 84年東京農工大学助教授, 89年教授, 05年副学長, 07年名誉教授, 同年科学技術振興機構さきがけ研究総括, 博士(工学), 07年応用物理学会フェロー. 主な著書「光と磁気」, 「応用物性」, 「半導体物性なんでもQ&A」など.