正孔に対する導電率およびホール係数（符号の問題）

2015.11.13　　鈴木　実

1　はじめに

半導体では正孔による伝導があるので，ボルツマン-ブロッホ方程式を解いた場合，直感的にはその解は正孔の場合と電子の場合で異なるのではないかと思われる．ただし，それが確実にどのように異なるのかとなると，やや曖昧である．そこで，ここでは一度しっかりおさらいをしておこうと思う．これは正孔が含まれる半金属の場合でも同様のことが言える．

2　ボルツマン-ブロッホ方程式と逐次近似解およびテンソル表現

ボルツマン-ブロッホ方程式の解として得られる導電率とホール係数（ホール伝導度）には分布関数とエネルギーが含まれる．この分布関数は，何も断りがなければ電子に関するものである．エネルギー $\mathscr{E}$ も電子のエネルギーであり，正孔である場合は $\mathscr{E}$ が価電子帯頂上 $\mathscr{E}_{\mathrm{v}}$ よりも小さいとい条件を使って正孔による電流であることが担保される．

一方，ボルツマン-ブロッホ方程式の分布関数を最初から正孔の分布を表す分布関数とする場合も考えられる．ここでは両者の比較を明確にするために，導電率とホール係数に関する表式をボルツマン-ブロッホ方程式を最初から逐次近似法で求めるところから始める．

2.1　ボルツマン-ブロッホ方程式の逐次近似解

キャリアの電荷を符号も含めて q とする．まず，ボルツマン-ブロッホ方程式は

$$\mathbf{v}\cdot\frac{\partial f}{\partial \mathbf{r}}+\frac{q}{\hbar}(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B})\frac{\partial f}{\partial \mathbf{k}}=-\frac{f-f_0}{\tau} \tag{1}$$

f および f_0 は電子の分布関数である．本来は f_{e} と書くべきところであるが，ここでは正孔の分布関数 f_{h} と混在することがないので省略する．ここでは温度が空間的に均一であると仮定する．もし，温度勾配がある場合には，

$$\mathbf{P}=q\mathbf{E}+T\frac{\partial}{\partial \mathbf{r}}\frac{\mathscr{E}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}}}{T} \tag{2}$$

として，$\mathbf{E}$ を $\mathbf{P}$ で置き換えれば良い．ここで，次の関係を用いる．

$$\mathbf{v}=\frac{1}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \tag{3}$$

$$f=f-\phi\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}} \tag{4}$$

これを式 (1) に代入し，$\partial f_0/\partial \mathscr{E}$ で両辺を割ると，

$$\frac{q}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\cdot\mathbf{E}+\frac{q}{\hbar^2}\mathbf{B}\cdot\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}}\right)\phi=\frac{\phi}{\tau} \tag{5}$$

となる．ここで，

$$\mathbf{\Omega}=\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\times\frac{\partial}{\partial \mathbf{k}} \tag{6}$$

とおくと，

$$\phi = \frac{q\tau}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} + \frac{q}{\hbar^2}(\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega})\phi \tag{7}$$

となる．これを右辺第 1 項を初期値として $\mathbf{B}$ の 2 次まで逐次近似法で解くと，

$$\phi = \frac{q\tau}{\hbar}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E} + \frac{q}{\hbar}\left(\frac{q}{\hbar^2}\right)\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E})\right] + \frac{q}{\hbar}\left(\frac{q}{\hbar^2}\right)^2\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E})]\right] \tag{8}$$

という近似解が得られる．

2.2　電流密度

電流密度 $\mathbf{J}$ は式 (4) を用いて

$$\mathbf{J} = \frac{1}{4\pi^3}\int q\mathbf{v}f\mathrm{d}\mathbf{k} = -\frac{1}{4\pi^3\hbar}\int q\phi\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}f\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{9}$$

である．これに式 (8) を代入すると，

$$\begin{aligned}\mathbf{J} = &-\frac{q^2}{4\pi^3\hbar^2}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}\right)\mathrm{d}\mathbf{k}\\ &-\frac{q^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}\right)\right]\mathrm{d}\mathbf{k}\\ &-\frac{q^4}{4\pi^3\hbar^6}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}\right)\right]\right]\mathrm{d}\mathbf{k}\end{aligned} \tag{10}$$

となる．電子の場合は $q = -e$ であるから，

$$\begin{aligned}\mathbf{J} = &-\frac{e^2}{4\pi^3\hbar^2}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}\right)\mathrm{d}\mathbf{k}\\ &+\frac{e^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}\right)\right]\mathrm{d}\mathbf{k}\\ &-\frac{e^4}{4\pi^3\hbar^6}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}}\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}\left[\tau \mathbf{B} \cdot \mathbf{\Omega}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial \mathbf{k}} \cdot \mathbf{E}\right)\right]\right]\mathrm{d}\mathbf{k}\end{aligned} \tag{11}$$

となる．この式は電子による電流に対しても，正孔による電流に対しても成り立つ．ただし，正孔の場合には $\mathscr{E}_\mathrm{F}$ の位置が異なるために f_0 と $\mathscr{E}$ に関する表式が電子の場合と異なる．

2.3　テンソル表現，導電率，ホール伝導度

まず，

$$J_i = \sigma_{ik}E_k + \sigma_{ikl}E_kB_l + \sigma_{iklm}E_kB_lB_m \tag{12}$$

$$\Omega_i = \frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k} \times \frac{\partial}{\partial k_l}\epsilon_{ikl} \tag{13}$$

である．これを用いて式 (10) および式 (11) をテンソルで表現すと，

$$\sigma_{ik} = -\frac{q^2}{4\pi^3\hbar^2}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{14}$$

$$= -\frac{e^2}{4\pi^3\hbar^2}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left(\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{15}$$

$$\sigma_{ikl} = -\frac{q^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left[\tau\Omega_l\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\right]\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{16}$$

$$= -\frac{q^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left[\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_r}\frac{\partial}{\partial k_s}\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\right]\epsilon_{lrs}\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{17}$$

$$= \frac{e^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left[\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_r}\frac{\partial}{\partial k_s}\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\right]\epsilon_{lrs}\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{18}$$

$$\sigma_{iklm} = -\frac{q^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left[\Omega_m\left[\tau\Omega_l\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\right]\right]\epsilon_{lrs}\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{19}$$

$$= -\frac{e^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \tau\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}}\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_i}\left[\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_r}\frac{\partial}{\partial k_s}\left[\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_t}\frac{\partial}{\partial k_u}\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}}{\partial k_k}\right)\right]\right]\epsilon_{mrs}\epsilon_{ltu}\mathrm{d}\mathbf{k} \tag{20}$$

となる．それぞれ，最初に電荷が q の場合，それから $-e$ の場合，つまり電子の場合の式を示す．

3　正孔の場合の導電率，ホール伝導度

正孔の場合，例えば式 (10) において，$q = e$ とすれば良いというように直接的にはゆかない．分布関数も電子と正孔では近似式が大きく異なるので注意が必要である．まず，分布関数に注意すると，電子の場合，$\mathscr{E}$ を伝導帯の底 $\mathscr{E}_{\mathrm{c}}$ から測るとして，$\mathscr{E}_{\mathrm{c}} - \mathscr{E}_{\mathrm{F}} > 0$ であるから

$$f_0 = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_{\mathrm{c}}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T}+1} \simeq \mathrm{e}^{-(\mathscr{E}+\mathscr{E}_{\mathrm{c}}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T} \tag{21}$$

となる．したがって，

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{e}^{-(\mathscr{E}+\mathscr{E}_{\mathrm{c}}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T} \tag{22}$$

である．

正孔の場合には $\mathscr{E}$ を価電子帯の頂上 $\mathscr{E}_{\mathrm{v}}$ から測るとして，$\mathscr{E}_{\mathrm{v}} - \mathscr{E}_{\mathrm{F}} < 0$ であるから

$$f_0 = \frac{1}{\mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_{\mathrm{v}}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T}+1} \simeq 1 - \mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_{\mathrm{v}}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T} \tag{23}$$

となる．したがって，

$$\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}} = -\frac{1}{k_{\mathrm{B}}T}\mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_{\mathrm{v}}-\mathscr{E}_{\mathrm{F}})/k_{\mathrm{B}}T} \tag{24}$$

である．

また，速度は電子の場合も正孔の場合も同じく式 (3) で与えられる．したがって，導電率は電子の場合も正孔の場合も同じで式 (15) で与えられる．

電子のホール係数の場合，$q = -e$ を代入して式 (18) が得られる．したがって，電子と正孔では表式の符号が異なる．一見，電子の場合には正の値を与えるように見えるが，電子の場合には $\partial\mathscr{E}/\partial k_i > 0$，正孔の場合には $\partial\mathscr{E}/\partial k_i < 0$，かつ両方の場合で $\partial f_0/\partial\mathscr{E} < 0$ となるので，電子の場合 $\sigma_{ikl} < 0$，正孔の場合に $\sigma_{ikl} > 0$ となる．

σ_{iklm} についても同様である．

つまり，電子の分布関数で表した場合，導電率，ホール伝導度の式は正孔に対する場合も電子の場合と同じである．

4　正孔の分布関数を用いる場合

以上は電子の分布関数を用いた場合である．したがって，電荷は $-e$ を用いた．

一方，古典論と同じように，正孔を電荷 $q = e$ の粒子として分布関数を用いて表すことも可能である．

正孔の分布関数を f_h，定常状態の分布関数を f_h0 とする．また，1 つのバンドのみ考慮する．正孔の濃度を p，電子の濃度を n，バンドの全ての電子状態を N とすると $\int \mathbf{v}\mathrm{d}\mathbf{k} = 0$ であるから，

$$\mathbf{J} = \int -e\mathbf{v}f\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int -e\mathbf{v}(f-1)\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int e\mathbf{v}(1-f)\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int e\mathbf{v}f_\mathrm{h}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} \tag{25}$$

$$p = N - n = \int \frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} - \int f\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int (1-f)\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int f_\mathrm{h}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} \tag{26}$$

という関係を満たし，

$$f_\mathrm{h} = 1 - f \tag{27}$$

となる．一方，定常状態では

$$f_\mathrm{h0} = 1 - f_0 \tag{28}$$

であるから，

$$\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}} = -\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}} \tag{29}$$

となる．

また，正孔のエネルギーを $\mathscr{E}_\mathrm{h}$ とすると，$\mathscr{E}_\mathrm{h} > 0$ であるから，$\mathscr{E}_\mathrm{h}$ は価電子帯頂上から電子のエネルギー $\mathscr{E}$ と反対方向に測ることになり，

$$\mathscr{E}_\mathrm{h} = -\mathscr{E} \tag{30}$$

である．したがって，

$$\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}} = -\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}} = \frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}} \tag{31}$$

となり，これから

$$f_\mathrm{h} = 1 - f = 1 - f_0 + \phi\frac{\partial f_0}{\partial \mathscr{E}} = f_\mathrm{h0} + \phi\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}} \tag{32}$$

とう関係が成り立つ．

これを用いてボルツマン-ブロッホ方程式 (1) を解けば，式 (8) の ϕ の符号は反対になるが，式 (10) の $\mathbf{J}$ の表式は同じである．

あるいは最初から

$$f_\mathrm{h} = f_\mathrm{h0} - \phi\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}} \tag{33}$$

と定義しても良く，その場合も式 (10) は変わらない（式．(8) も変わらない.）念のために，正孔の分布関数を使った場合のテンソル表示電流密度の表式を次に示す．

$$\begin{aligned}
\sigma_{ik} &= -\frac{q^2}{4\pi^3\hbar^2}\int \tau\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left(\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\mathrm{d}\mathbf{k} &(34)\\
&= -\frac{e^2}{4\pi^3\hbar^2}\int \tau\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left(\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\mathrm{d}\mathbf{k} &(35)\\
\sigma_{ikl} &= -\frac{q^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left[\tau\Omega_l\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\right]\mathrm{d}\mathbf{k} &(36)\\
&= -\frac{q^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left[\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_r}\frac{\partial}{\partial k_s}\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\right]\epsilon_{lrs}\mathrm{d}\mathbf{k} &(37)\\
&= -\frac{e^3}{4\pi^3\hbar^4}\int \frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left[\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_r}\frac{\partial}{\partial k_s}\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\right]\epsilon_{lrs}\mathrm{d}\mathbf{k} &(38)\\
\sigma_{iklm} &= -\frac{q^4}{4\pi^3\hbar^6}\int \tau\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left[\Omega_m\left[\tau\Omega_l\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\right]\right]\epsilon_{lrs}\mathrm{d}\mathbf{k} &(39)\\
&= -\frac{e^4}{4\pi^3\hbar^6}\int \tau\frac{\partial f_\mathrm{h0}}{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_i}\left[\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_r}\frac{\partial}{\partial k_s}\left[\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_t}\frac{\partial}{\partial k_u}\left(\tau\frac{\partial \mathscr{E}_\mathrm{h}}{\partial k_k}\right)\right]\right]\epsilon_{mrs}\epsilon_{ltu}\mathrm{d}\mathbf{k} &(40)
\end{aligned}$$

したがって，正孔の分布関数を用いた場合，導電率，ホール伝導度，磁気抵抗の表式のうち，電子の場合に対して正孔の場合に符号が変わるのは，式 (11) からわかるようにホール伝導度のみである．

f_h は具体的には次のように表される．$\mathscr{E}_\mathrm{v}$ は $\mathscr{E}_\mathrm{F}$ よりも十分小さいから，

$$f_{\mathrm{h}0} = 1 - f_0 = \frac{\mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_\mathrm{v}-\mathscr{E}_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T}}{\mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_\mathrm{v}-\mathscr{E}_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T}+1} \simeq \mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_\mathrm{v}-\mathscr{E}_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T} = \mathrm{e}^{(-\mathscr{E}_\mathrm{h}+\mathscr{E}_\mathrm{v}-\mathscr{E}_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T} \tag{41}$$

5 正孔の濃度

$$p = \int (1-f_0)\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int \mathrm{e}^{(\mathscr{E}+\mathscr{E}_\mathrm{v}-\mathscr{E}_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T}\,\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} \tag{42}$$

$$p = \int f_{\mathrm{h}0}\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} = \int \mathrm{e}^{(-\mathscr{E}_\mathrm{h}+\mathscr{E}_\mathrm{v}-\mathscr{E}_\mathrm{F})/k_\mathrm{B}T}\,\frac{\mathrm{d}\mathbf{k}}{4\pi^3} \tag{43}$$

ここでは，$\mathscr{E} < 0$ と $\mathscr{E}_\mathrm{h}$ の違いがある．

以上