固体物理学 I　講義ノート

井野明洋
ino@hiroshima-u.ac.jp
広島大学

2017 年 12 月 18 日

第 10 章

磁場中の固体電子

——— 磁場とフェルミ面の意外な関係

10.1 導入

■ ホール効果の古典論

キャリア密度を決定する実験手法として、**ホール効果の測定** が有力だ。実験配置の概略を図 10.1 に示す。電子の速度を $(v_x, 0, 0)$ とすると、z 方向の磁場 $(0, 0, B_z)$ により、ローレンツ力 $F_y = e\,v_x B_z$ を受ける。そのため、電子の軌跡が図 10.2(a) のように曲げられて、試料側面に電荷が溜まり、y 方向に電場 E_y が発生する。これを、**ホール電場** と呼

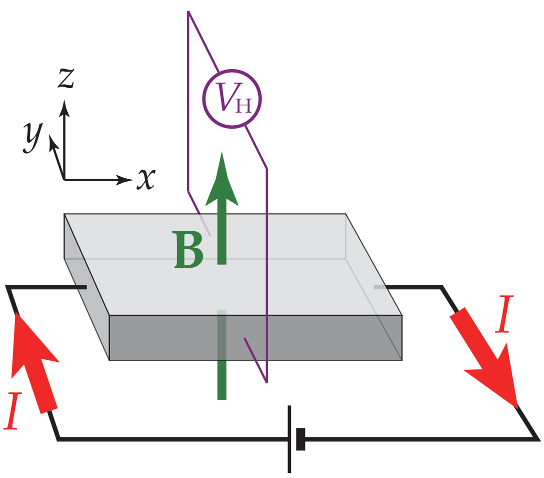

図 10.1　ホール係数を測定する実験。

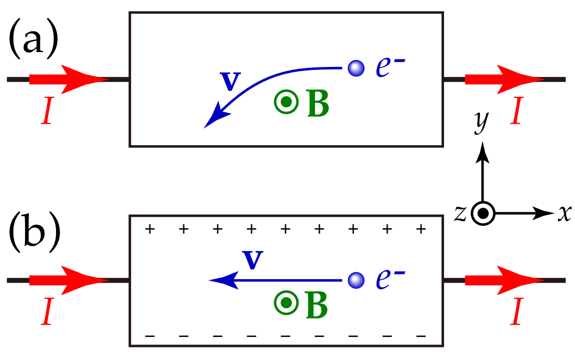

図 10.2　ホール電圧の発生。(a) 過渡状態。(b) 定常状態。

ぶ。図 10.2(b) のように定常に達すると、ローレンツ力がゼロになることから、

$$F_y = -e\left(-v_x B_z + E_y\right) = 0$$

が満たされ、

$$v_x = \frac{E_y}{B_z} \tag{10.1}$$

となる。つまり、ホール電場 E_y と外部磁場 B_z の比から、電子の速度 v_x が求まる。これに電荷密度 $-ne$ をかけると、ホール電流が算出される。

$$j_x = -ne\,v_x = -\frac{ne\,E_y}{B_z}$$

ホール係数 (Hall coefficient) を、

$$R_{\mathrm{H}} \stackrel{\text{def.}}{=} \frac{E_y}{j_x B_z}$$

によって定義すると、古典論による関係式が得られる。

$$R_{\mathrm{H}} = -\frac{1}{ne} \tag{10.2}$$

従って、ホール係数の測定により、電子密度 n を実験的に決定できる。

■ 実験結果

表 10.1 に、金属のホール係数 R_{H} の実験値 [1] を示す。例えば Bi では、通常の金属の千倍以上のホール係数が観測されている。(10.2) 式を用いてホール係数から評価した電子密度を

$$n_{\mathrm{H}} = -\frac{1}{e\,R_{\mathrm{H}}}$$

と表し、これを原子数密度 n_{at} で割って求めた **原子あたりの電子数** $\dfrac{n_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{at}}} = -\dfrac{1}{e\,n_{\mathrm{at}}R_{\mathrm{H}}}$ を、表 10.1 と図 10.3 に示す。アルカリ金属では、おおむね価数 1 と一致しているが、Cu などの貴金属では、価数 1 より少し大きめに、そして、それ以外の金属では価数 Z から逸脱している。また、Al や In では、正のホール係数が観測され、$\dfrac{n_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{at}}} \simeq -1$ となる。これを図 10.2 に従って解釈すると、正の電荷をもつ粒子が電流を運んでいること になる。この Al の負のホール係数は、磁場 B が強いときに観測される。図 10.4 に示すように、弱磁場

における Al のホール係数は正だが、磁場が強くなるとともに符号が反転する [2]。磁場による R_H の符号反転現象は、図 10.2 の単純な描像では理解できない。

表 10.1　ホール係数 R_H の実験値 [1] と原子密度 n_{at} の比較。R_H は強磁場における実験値で、*はヘリコン波の手法で決定した値。

元素	電子配置	価数 Z	原子密度 n_{at} (/nm^3)	ホール係数 R_H (10^{-10}m^3/C)	原子あたりの電子数 n_H/n_{at}
Li	$2s^1$	1	46.3	−1.70	0.8
Na	$3s^1$	1	25.4	−2.36*	1.0
K	$4s^1$	1	13.3	−4.45*	1.1
Rb	$5s^1$	1	10.8	−5.04	1.1
Cu	$3d^{10}4s^1$	1	84.7	−0.54	1.4
Ag	$4d^{10}5s^1$	1	58.6	−0.90	1.2
Au	$5d^{10}6s^1$	1	59.0	−0.72	1.5
Be	$2s^2$	2	124	2.43	−0.21
Mg	$3s^2$	2	43.1	−0.83	−1.8
Al	$3s^23p^1$	3	60.3	1.02*	−1.0
In	$5s^25p^1$	3	38.3	1.60*	−1.0
As	$4s^24p^3$	5	46.0	45	−0.030
Sb	$5s^25p^3$	5	33.1	−19.8	0.095
Bi	$6s^26p^3$	5	28.2	−5400	0.0004

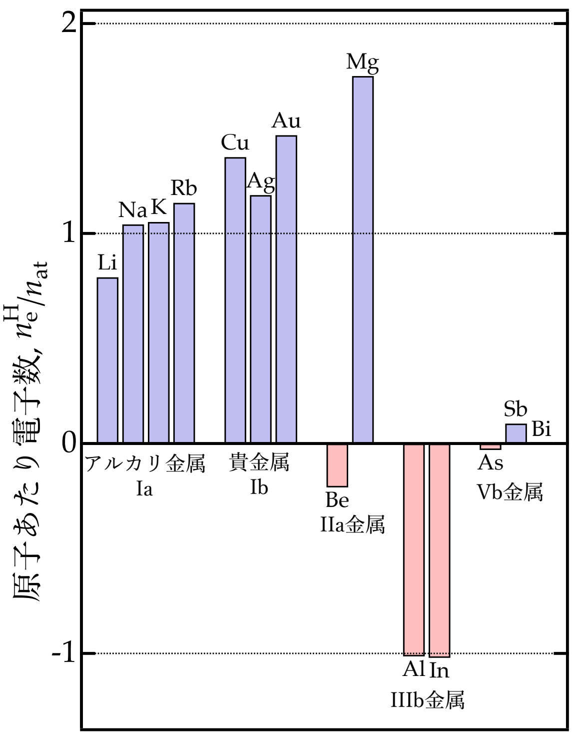

図 10.3　ホール係数から予想される原子あたりの電子数 $\frac{n_e^H}{n_{at}}$ [1]。

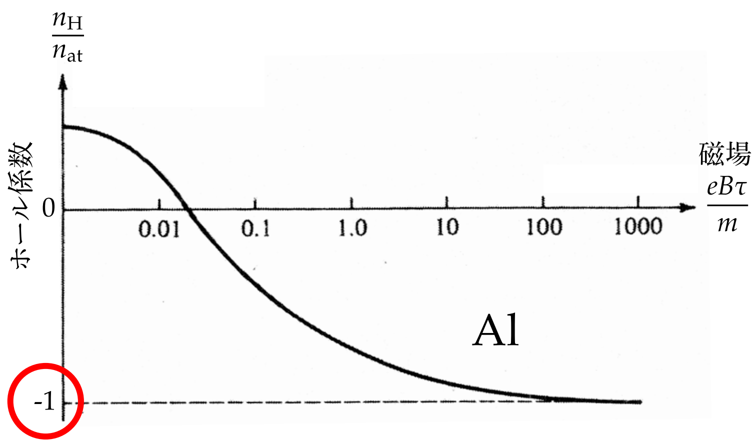

図 10.4　Al のホール係数 R_H の磁場依存性 [2]。 磁場 B とともに R_H の符号が反転する。

■ 量子振動現象

金属の高品質単結晶に強磁場を印加すると、磁場 B の強さに対して、磁化率や電気抵抗が振動することが知られており、**量子振動** と呼ばれている。磁化率の量子振動はドハース・ファンアルフェン (de Haas-van Alphen; dHvA) 効果、電気抵抗の量子振動はシュブニコフ・ド・ハース (Shubnikov-de Haas; SdH) 効果と呼ばれる。

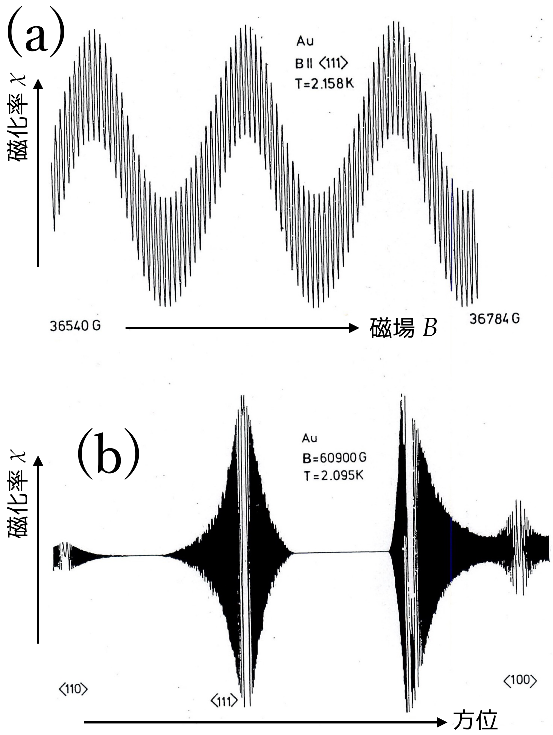

図 10.5　Au で観測された量子振動 [3]。(a) 磁化率の磁場強度依存性。(b) 磁化率の磁場方向依存性。

■ 課題

磁場中の固体が示す謎の物性を理解したい。

■ 方針

電子の運動を逆空間で考える。

10.2　磁場による運動

■ 波数空間

磁場 $\mathbf{B}$ を印加したときの固体電子の運動を考える。運動量の定義 $\dfrac{d\mathbf{p}}{dt} = \mathbf{F}$ より、ローレンツ力を受ける電子は、

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\mathbf{v}\times\mathbf{B} \tag{10.3}$$

に従って、**波数空間を移動する**。ただし、右辺の $\mathbf{v}$ は、もはや古典粒子の速度 $\mathbf{v} = \dfrac{\mathbf{p}}{m}$ ではなく、電子の群速度 $\mathbf{v}_\mathrm{g} = \dfrac{1}{\hbar}\nabla_\mathbf{k} E$ を表すことに注意せよ。$\mathbf{v}$ が波数空間の等エネルギー面に垂直なので、$\dfrac{d\mathbf{k}}{dt} \perp \mathbf{v}$ より電子は等エネルギー面に沿って移動し、$\dfrac{d\mathbf{k}}{dt} \perp \mathbf{B}$ より電子は $\mathbf{B}$ に垂直な平面内を移動する。したがって、等エネルギー面を $\mathbf{B}$ に垂直な平面で切断した **切り口の曲線** に沿って、電子が動く。例えば、フェルミ面上の波数点から出発した電子は、ひたすらフェルミ面に沿って、ぐるぐると周回することになる。

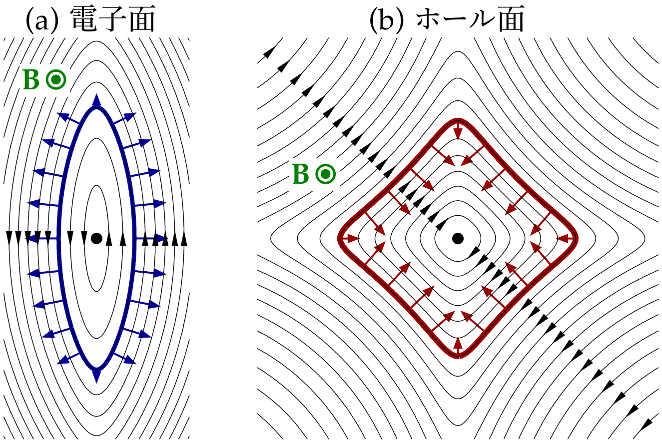

図 10.6　磁場による電子の運動。電子は等エネルギー面に沿って波数空間を周回する。(a) 下に凸な領域の等エネルギー線。(b) 上に凸な領域の等エネルギー線。

■ 実空間

電場 $\mathbf{E}$ と磁場 $\mathbf{B}$ があるときの運動方程式は、

$$\frac{d\mathbf{k}}{dt} = -\frac{e}{\hbar}\left(\mathbf{E}+\mathbf{v}\times\mathbf{B}\right) \tag{10.4}$$

で与えられる。磁場項を左辺に移して整理すると、

$$\mathbf{v} \times \mathbf{B} = -\frac{\hbar}{e}\frac{d\mathbf{k}}{dt} - \mathbf{E} \tag{10.5}$$

となる。ここで、$B = \left|\mathbf{B}\right|$ と表記して、ベクトル三重積の公式[*1]を用いると、

$$\frac{\mathbf{B}}{B^2} \times \left(\mathbf{v} \times \mathbf{B}\right) = \frac{(\mathbf{B} \cdot \mathbf{B})\,\mathbf{v} - (\mathbf{B} \cdot \mathbf{v})\,\mathbf{B}}{B^2} = \mathbf{v} - \left(\frac{\mathbf{B}}{B} \cdot \mathbf{v}\right)\frac{\mathbf{B}}{B} = \mathbf{v}_\perp$$

が成り立つ。ただし、$\mathbf{v}_\perp$ は、速度ベクトル $\mathbf{v}$ を磁場 $\mathbf{B}$ に垂直な面に射影したベクトルを表し、磁場方向の単位ベクトルが $\dfrac{\mathbf{B}}{B}$ になるので最後の等式が成立する。そこで、(10.5) 式の両辺に、左から $\dfrac{\mathbf{B}}{B^2}\times$ を作用させると、次の式が得られる。

$$\frac{d\mathbf{r}_\perp}{dt} = \mathbf{v}_\perp = -\frac{\hbar}{eB^2}\mathbf{B} \times \frac{d\mathbf{k}}{dt} - \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{E}}{B^2}$$

さらに、両辺を時間で積分すると、実空間における電子の軌跡が導出される。

$$\mathbf{r}_\perp(t) - \mathbf{r}_\perp(0) = -\frac{\hbar}{eB} \cdot \frac{\mathbf{B}}{B} \times \left[\mathbf{k}(t) - \mathbf{k}(0)\right] - \frac{\mathbf{B} \times \mathbf{E}}{B^2}\,t \tag{10.6}$$

電場が無いときで考えると、波数空間におけるフェルミ面の断面を $-90°$ 回転して $\dfrac{\hbar}{eB}$ 倍した軌道を、実空間の電子が周回することになる。これに電場が印加されると、周回運動に一定の速度 $-\dfrac{\mathbf{B} \times \mathbf{E}}{B^2}$ で移動する成分が加わる。

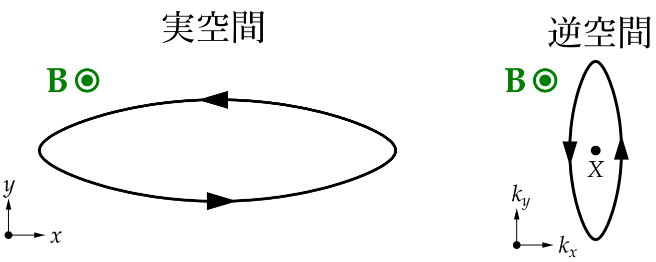

図 10.7　実空間における磁場中の電子の軌道。逆空間の軌道を 90° 回転して $\dfrac{\hbar}{eB}$ 倍した形になる。

[*1] ベクトル三重積の公式　$\mathbf{a} \times \left(\mathbf{b} \times \mathbf{c}\right) = \left(\mathbf{a} \cdot \mathbf{c}\right)\mathbf{b} - \left(\mathbf{a} \cdot \mathbf{b}\right)\mathbf{c}$

■ **軌道運動の周期**

(10.3) 式より、磁場を受けた電子が波数空間を移動する速さは、

$$\left|\frac{d\mathbf{k}}{dt}\right| = \frac{e}{\hbar}\left|\mathbf{v}\times\mathbf{B}\right| = \frac{eB}{\hbar}\left|\mathbf{v}_\perp\right|$$

で与えられる。波数空間を dk 進むのに要する時間は、$dt = \frac{dk}{\left|\frac{d\mathbf{k}}{dt}\right|}$ なので、これを軌道の波数経路に沿って周回積分すれば、周期 T が得られる。

$$T = \int_0^T dt = \oint_{\text{軌道}} \frac{dk}{\left|\frac{d\mathbf{k}}{dt}\right|} = \frac{\hbar^2}{eB}\oint_{\text{軌道}} \frac{dk}{\hbar\left|\mathbf{v}_\perp\right|} \tag{10.7}$$

最右辺の周回積分は、**波数空間の軌道が囲む面積** $S(E,k_\parallel)$ と関係づけることができる。S は、等エネルギー面を磁場に直交する平面で切った断面積なので、E と $k_\parallel$ に依存する。図 10.8 に示すように、エネルギーを ΔE ほど上げたときの断面積の増分を与える帯状の波数領域の幅は $\Delta k_\mathrm{w} = \dfrac{\Delta E}{\hbar\left|\mathbf{v}_\perp\right|}$ で表される。従って、

$$S(E+\Delta E,k_\parallel) - S(E,k_\parallel) = \oint_{\text{軌道}} \Delta k_\mathrm{w}\, dk$$

$$= \left(\oint_{\text{軌道}} \frac{dk}{\hbar\left|\mathbf{v}_\perp\right|}\right)\Delta E$$

$$\frac{\partial}{\partial E}S(E,k_\parallel) = \oint_{\text{軌道}} \frac{dk}{\hbar\left|\mathbf{v}_\perp\right|}$$

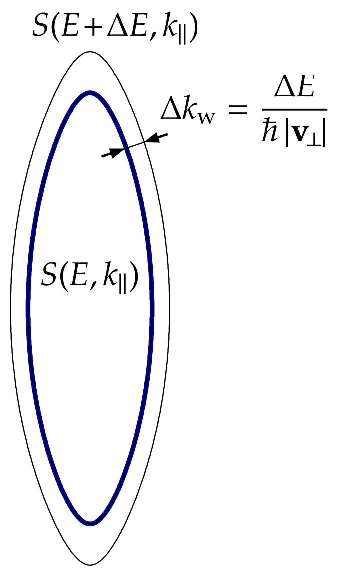

図 10.8　断面積の増分を与える帯状の波数領域 $S(E+\Delta E,k_\parallel) - S(E,k_\parallel)$。

となる。これを (10.7) 式に代入すると、**軌道運動の周期** T を与える簡潔な式が得られる。

$$T = \frac{\hbar^2}{eB}\frac{\partial S}{\partial E} \tag{10.8}$$

10.3　量子振動

量子論では、閉じた軌道を周回する粒子の状態は必ず量子化される。 従って、強磁場中の電子の軌道も量子化される。 **ボーアの対応原理** によれば、隣り合う準位のエネルギー差は、古典的な運動の周期 T の逆数にプランク定数 h をかけた値になる。

$$E_{n+1} - E_n = \frac{h}{T}$$

(10.8) 式より、$\dfrac{\partial S}{\partial E} = \dfrac{eBT}{\hbar^2}$ を両辺にかける。

$$\frac{\partial S}{\partial E}\left(E_{n+1} - E_n\right) = \frac{eBT}{\hbar^2}\cdot\frac{2\pi\hbar}{T}$$

$S_n = S(E_n)$ と表記すると、次のように書き換えられる。

$$S_{n+1} - S_n = \frac{2\pi e}{\hbar}B$$

これは、波数空間で電子が取り得る軌道の面積が、$\dfrac{2\pi e}{\hbar}B$ を単位に量子化されることを示しており、**ランダウ量子化** と呼ばれている。 この制約は、非負整数 n と位相定数 γ を用いて、

$$\frac{S_n}{B} = \frac{2\pi e}{\hbar}\left(n + \gamma\right) \tag{10.9}$$

と定式化される。 次に、磁場 B の強さを変化させると、(10.9) 式の断面積 S_n が変化する。 これがちょうどフェルミ面の断面積に一致するとき、フェルミ準位の状態密度が増え、離れると、フェルミ準位の状態密度が減る。 従って、外部磁場 B を連続的に変化させると、磁化率や電気抵抗などの物性が振動することになる。 これを **量子振動** と呼ぶ。 フェルミ面の断面積を S_{FS} とおいて、$S_n = S_{\mathrm{FS}}$ を (10.9) 式に代入すると、

$$\frac{1}{B} = \frac{2\pi e}{\hbar S_{\mathrm{FS}}}\left(n + \gamma\right)$$

となるので、量子振動の間隔は、

$$\boxed{\frac{1}{B_{n+1}} - \frac{1}{B_n} = \frac{2\pi e}{\hbar}\cdot\frac{1}{S_{\mathrm{FS}}}} \tag{10.10}$$

で与えられる。 従って、量子振動の周期を観測することで、<u>フェルミ面の断面積を実験的に決定することができる</u>。

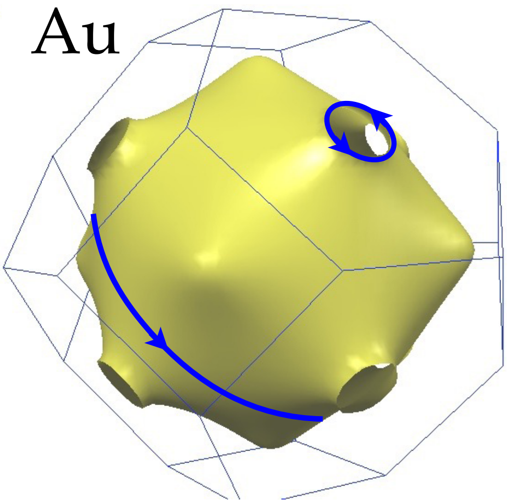

図 10.9　Au のフェルミ面と、磁場 B が 111 方向のときの電子の周回軌道。断面積が極値となる軌道が量子振動として観測される。図 10.5(a) において、大きなゆったりとした振動が細い首 (neck) の周りの軌道に、小刻みな振動が太い腹 (belly) の周りの軌道に対応する。

10.4　弱磁場におけるホール係数

導出 [4,5] は省略して、結果だけを示す。

弱磁場ホール係数

$$\frac{1}{eR_{\mathrm{H}}} = \frac{(p\mu_{\mathrm{h}} + n\mu_{\mathrm{e}})^2}{p\mu_{\mathrm{h}}^2 - n\mu_{\mathrm{e}}^2} \tag{10.11}$$

ただし、n は電子密度で $\mu_{\mathrm{e}} = e\dfrac{\tau_{\mathrm{e}}}{m_{\mathrm{e}}^*}$ は電子易動度、p はホール密度で $\mu_{\mathrm{h}} = e\dfrac{\tau_{\mathrm{h}}}{m_{\mathrm{h}}^*}$ はホール易動度を表す。キャリヤーが一種類しか無いときは、電子であれば $\dfrac{1}{eR_{\mathrm{H}}} = -n$、ホールであれば $\dfrac{1}{eR_{\mathrm{H}}} = p$ となり、古典論による (10.2) 式と一致する。複数のキャリヤーが共存するときは、(10.11) 式のように、易動度で重みづけをした平均的なキャリヤ密度になる。

10.5　強磁場におけるホール係数

(10.8) 式より、外部磁場 B を十分に強くすると、軌道運動の周期 T が緩和時間 τ より短くなる。$T \ll \tau$ なら、ほとんどの電子が散乱されずに軌道を周回する。ここでは、**強磁場極限** として、$\dfrac{\tau}{T} \to \infty$ における電流 $\displaystyle\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j}$ を考える。電子が **閉じた軌道** を周回しているときは、$\mathbf{k}(T) = \mathbf{k}(0)$ なので、(10.6) 式の右辺第一項は時間的に振動するだけで電流に寄与しない。そして、右辺第二項の等速運動の成分が定常的な電流として残る。そこで、フェルミ面の種類で場合分けする。

(i) 電子型のフェルミ面

フェルミ面の占有側の軌道がすべて閉じているときは、**電子が電流を運ぶ** と考えることで、(10.6) 式の右辺第一項を無視できる。**電子の密度** は $n = \displaystyle\int_{\mathrm{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} f(\mathbf{k})$ で与えられ、そのすべてが一定の速度 $\dfrac{\mathbf{E}\times\mathbf{B}}{B^2}$ で移動するときの電流から、ホール係数の強磁場極限が得られる。

$$\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j} = -ne\frac{\mathbf{E}\times\mathbf{B}}{B^2}, \qquad R_{\mathrm{H}} = -\frac{1}{ne}$$

(ii) ホール型のフェルミ面

フェルミ面の非占有側の軌道がすべて閉じているときは、**ホールが電流を運ぶ** と考えることで、(10.6) 式の右辺第一項を無視できる。**ホールの密度** は $p = \displaystyle\int_{\mathrm{BZ}} \frac{d\mathbf{k}}{4\pi^3} [1 - f(\mathbf{k})]$ で与えられ、そのすべてが一定の速度 $\dfrac{\mathbf{E}\times\mathbf{B}}{B^2}$ で移動するときの電流から、ホール係数の強磁場極限が得られる。

$$\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j} = pe\frac{\mathbf{E}\times\mathbf{B}}{B^2}, \qquad R_{\mathrm{H}} = \frac{1}{pe}$$

(iii) 電子型でもホール型でもないフェルミ面

フェルミ面の占有側と非占有側の両方に開いた軌道があるときは、(10.6) 式の右辺第一項も電流に寄与することになる。(i) または (ii) の場合は、磁場 B によって縦電流が消失し横電流も $\propto \dfrac{1}{B}$ に従って減少するが、(iii) の場合は、開いた軌道の方向の電流が強磁場でも消えずに残る。

(iv) 複数のフェルミ面が共存するとき

複数のフェルミ面が共存するときは、それぞれのフェルミ面による電流が加算される。例えば、図 9.7 のように、電子型のフェルミ面とホール型のフェルミ面が共存するときは、

$$\lim_{\tau/T\to\infty} \mathbf{j} = \left(p-n\right) e \frac{\mathbf{E}\times\mathbf{B}}{B^2}$$

となる。

強磁場ホール係数 $$\frac{1}{e R_{\mathrm{H}}} = p - n \qquad (10.12)$$

本章の導入部で、Al と In のホール係数の強磁場極限がちょうど $\frac{n_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{at}}} \simeq -1$ を示すことを指摘した（図 10.3 と図 10.4）。Al や In は価数は +3 なので、バンドが 1 つと半分ほど占有される。実際には、図 10.10 に示すように、第 1 のバンドが完全に埋まり、第 2 と第 3 のバンドが部分的に占有される。第 2 のバンドが Γ 点を中心とする大きなホール面を成し、第 3 のバンドがブリルアン・ゾーンの隅の方に小さな電子面を成す。第 2 と第 3 のバンドへの電子の配分は周期場によって増減するが、価電子の総数が不変なので、第 3 バンドの電子密度 n と第 2 バンドのホール密度の差は、常に

$$p - n \;=\; (+1)\times n_{\mathrm{at}}$$

となる。これと (10.12) 式により、実験結果 $\frac{n_{\mathrm{H}}}{n_{\mathrm{at}}} \simeq -1$ が説明される。

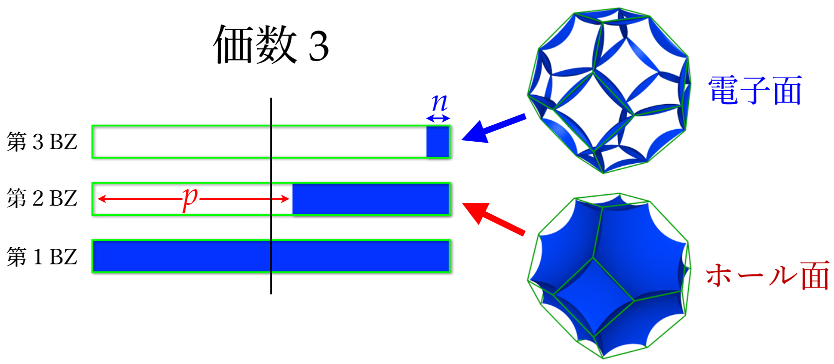

図 10.10　Al と In のバンドの占有状況。第 2 のバンドが大きなホール面を成し、第 3 のバンドが小さな電子面を成す。

10.6 まとめ

- 量子振動 $\dfrac{1}{B_{n+1}} - \dfrac{1}{B_n} = \dfrac{2\pi e}{\hbar} \cdot \dfrac{1}{S_{\mathrm{FS}}}$
- 弱磁場ホール係数 $\dfrac{1}{eR_{\mathrm{H}}} = \dfrac{(p\mu_{\mathrm{h}} + n\mu_{\mathrm{e}})^2}{p\mu_{\mathrm{h}}^2 - n\mu_{\mathrm{e}}^2}$
- 強磁場ホール係数 $\dfrac{1}{eR_{\mathrm{H}}} = p - n$

参考文献

[1] キッテル, “固体物理学入門 (第 6 版)”, 丸善, 第 6 章, (1986).

[2] アシュクロフト, マーミン, “固体物理の基礎”, 吉岡書店, 第 1 章 (1976).

[3] H. イバッハ, H. リュート, “固体物理学”, シュプリンガー・フェアラーク東京 (1998).

[4] J. M. ザイマン, “固体物性論の基礎”, 丸善.

[5] 松村武, “磁場中における電気抵抗とホール効果”, http://home.hiroshima-u.ac.jp/tmatsu/Matsumura/Research_files/trnsprt.pdf (2001).