

# 半導体の電気化学

解説

佐藤 教 男\*

## Electrochemistry of Semiconductors

Norio SATO

### 1. 結 言

#### 1.1 半導体の電子エネルギー準位

孤立原子は幾つかの固有な電子準位をもつ。原子が集合して固体を形成すると、各原子の電子準位はその一部が相互作用により分裂して電子準位バンドとなって個々の原子に局在せず固体全体に広がる(図1)。バンドとバンドの間にバンドギャップがあり、この領域では電子準位は存在しない。バンドギャップ幅  $E_g$  が大きい固体は絶縁体 ( $E_g > 4 \text{ eV}$ )、 $E_g$  が小さいと半導体 ( $E_g \approx 1 \sim 2 \text{ eV}$ )、 $E_g$  が零あるいは負であると金属 ( $E_g < 0 \text{ eV}$ ) におおの分類される。バンドにおける準位密度を状態密度と言ひ、通常は固体原子数密度 ( $\sim 10^{29} \text{ m}^{-3}$ ) のオーダーである。一般に、バンドにおける電子占有確率  $f(E)$  は、次のフェルミ関数であらわされる。

$$f(E) = 1/[1 + \exp\{(E - E_F)/kT\}] \dots\dots\dots(1)$$

ここで  $k$  はボルツマン数、 $T$  は絶対温度、 $E_F$  はフェルミ準位(電子占有確率が  $1/2$  となる準位)である。温度が低い場合 ( $E - E_F > 2kT$ ) には、(1)式はボルツマ

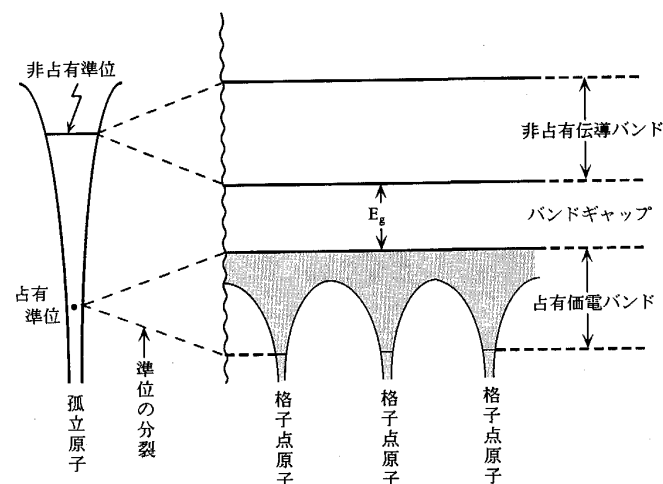


図1 孤立原子の電子準位と結晶固体の電子準位

ン分布確率、 $f(E) = \exp\{-(E - E_F)/kT\}$  で近似できる。なお、フェルミ準位  $E_F$  は固体内電子の電気化学ポテンシャル  $\bar{\mu}_e$  (真空中の電子を固体内に導入する際の仕事量) に相当する。

伝導バンド (CB) の下端準位  $E_C$  での有効状態密度  $N_C$  および価電バンド (VB) での有効状態密度  $N_V$  はおのおの、 $10^{26} \text{ m}^{-3}$  のオーダーである。CB 下端準位  $E_C$  での電子濃度  $n$  は近似的に、 $n = N_C f(E) \approx N_C \exp\{-(E_C - E_F)/kT\}$  であらわされる。VB 上端準位  $E_V$  での正孔(電子の抜けた孔)の濃度  $p$  は、 $p = N_V \{1 - f(E)\}$  となり、これに式(1)を代入すると、近似的に、 $p \approx N_V \exp\{-(E_F - E_V)/kT\}$  であらわされる。従って半導体内の電子  $e$  および正孔  $h$  の電気化学ポテンシャル  $\bar{\mu}_e$  および  $\bar{\mu}_h$  はおのおの次式であたえられる。

$$\bar{\mu}_e = E_F = E_C + kT \ln(n/N_C) \dots\dots\dots(2)$$

$$\bar{\mu}_h = E_F = E_V - kT \ln(p/N_V) \dots\dots\dots(3)$$

不純物のない真性半導体では電子と正孔濃度が相等しいので  $n = p$ 、フェルミ準位は次式となる。

$$E_F = \bar{\mu}_e = \bar{\mu}_h = (1/2)(E_C + E_V) + (1/2)kT \ln(N_V/N_C) \dots\dots\dots(4)$$

したがって、 $N_V \approx N_C$  の場合には、フェルミ準位  $E_F$  はバンドギャップの中央に位置する。

半導体が不純物を含む場合、不純物原子はバンドギャップ内に、ドナー型あるいはアクセプター型の局在電子準位をつくる。ドナー型不純物  $D$  の電子放出  $D \rightarrow D^+ + e^-$  によって伝導バンド CB の電子濃度が増加する  $n$  型半導体と、アクセプター型不純物  $A$  の電子受容  $A \rightarrow A^- + h^+$  によって価電バンド VB の正孔濃度が増加する  $p$  型半導体とがあり、おのおののフェルミ準位は次式であらわされる。

$$n \text{ 型 } E_F = (1/2)(E_C + E_D) - (1/2)kT \ln(N_C/N_D) \dots\dots\dots(5a)$$

$$p \text{ 型 } E_F = (1/2)(E_V + E_A) + (1/2)kT \ln(N_V/N_A) \dots\dots\dots(5b)$$

平成元年 12 月 22 日受付 (Received Dec. 22, 1989)(依頼解説)

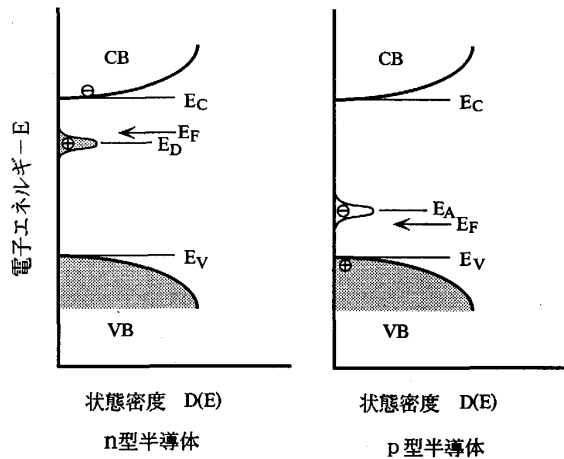
\* 北海道大学工学部 教授 (Faculty of Engineering, Hokkaido University, Kita 13-jo Nishi 8-chome Kita-ku Sapporo 060)

Key words : semiconductor electrode ; electron level ; surface state ; potential of zero charge (PZC) ; redox reaction ; flat band potential ; electron transfer reaction ; photo-electrochemical cell.

ここで  $E_D$  および  $E_A$  はドナー準位とアクセプター準位,  $N_D$  および  $N_A$  はドナーとアクセプターの濃度である. 通常,  $N_D$  と  $N_A$  は  $10^{20} \sim 10^{24} \text{ m}^{-3}$  程度で,  $N_C$  と  $N_V$  は  $10^{26} \text{ m}^{-3}$  程度であるので,  $|E_C - E_D|$  と  $|E_A - E_V|$  が  $kT$  オーダーであると, n 型半導体のフェルミ準位はドナー準位付近, p 型半導体のフェルミ準位はアクセプター準位付近にある (図 2).

1.2 金属酸化物半導体

単純な金属酸化物のバンド構造は, 酸素原子の 2p 結合電子軌道が価電バンドとなり, 金属原子の最外殻電子



CB = 伝導バンド VB = 価電バンド  $E_D$  = ドナー準位  
 $E_A$  = アクセプター準位  $E_F$  = フェルミ準位

図 2 n 型および p 型半導体の電子準位・状態密度

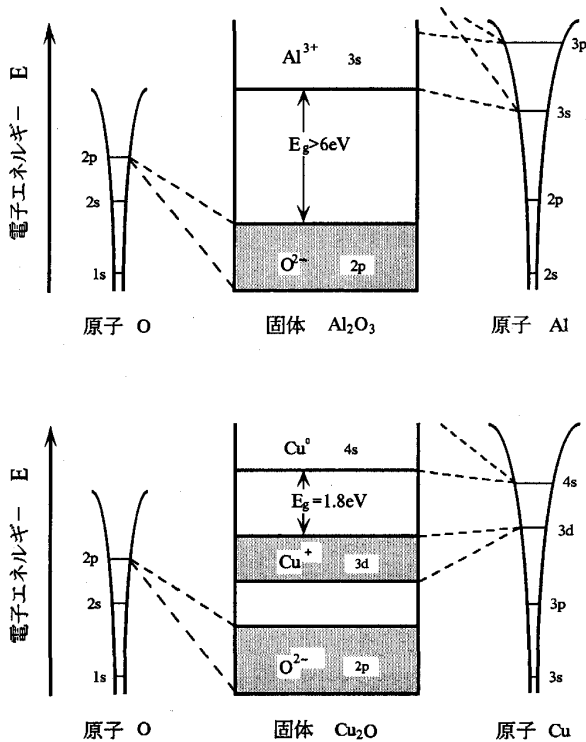


図 3 金属酸化物  $\text{Al}_2\text{O}_3$  および  $\text{Cu}_2\text{O}$  の電子準位のバンド形成の模式図

軌道が伝導バンドを形成, バンドギャップは, 図 3 の  $\text{Al}_2\text{O}_3$  の例<sup>1)</sup> にみられるように, 数 eV 程度である. 遷移金属酸化物では, 金属原子の d 電子軌道によるバンドが加わるので,  $\text{Cu}_2\text{O}$  の例<sup>2)</sup> (図 3) にみられるバンドギャップの小さな半導体か, または  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  のような電導体となる.

金属酸化物中の格子欠陥と不純物原子はドナー型やアクセプター型の局在電子準位をつくり, これに応じて n 型や p 型の半導体となる. たとえば, 金属原子の空孔  $V_M^X$  はアクセプター準位 ( $V_M^X \rightleftharpoons V_M^- + h^+$ ), 酸素原子の空孔  $V_O^X$  はドナー準位 ( $V_O^X \rightleftharpoons V_O^+ + e^-$ ) を形成する<sup>3)</sup> (図 4).

1.3 水溶液の電子エネルギー準位

水は水素の酸化物であり, 金属酸化物と同じく酸素原子の 2p 結合軌道が価電バンド, 水素の 1s 軌道が伝導バンドを形成, バンドギャップは  $E_g \approx 8 \text{ eV}$  である<sup>4)</sup> (図 5). ただし, 水はアモルファスであるため, バンドの上端下端は明瞭でなく, あるエネルギー幅にわたって分散している.

水溶液中に溶解した物質 (溶質) は, 半導体中の不純物と似ており, バンドギャップ内にドナー型やアクセプター型の局在電子準位を形成する. 化学用語ではドナー型溶質は還元体 Red, アクセプター型溶質は酸化体 Ox とよぶ. また, ドナーの電子放出を酸化反応, アクセプターの電子受容を還元反応とよぶ. このような電子放出・受容系 ( $\text{Fe}^{2+} \rightleftharpoons \text{Fe}^{3+} + e^-$ ,  $\text{H}_2 \rightleftharpoons 2\text{H}^+ + 2e^-$  など) を酸化還元系あるいはレドクス (Redox) 系とよぶ.

真空中無限遠の孤立電子  $e_\infty^-$  を基準として, 酸化還元反応を次のようにあらわすと,

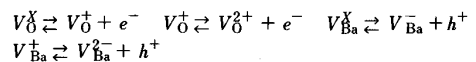
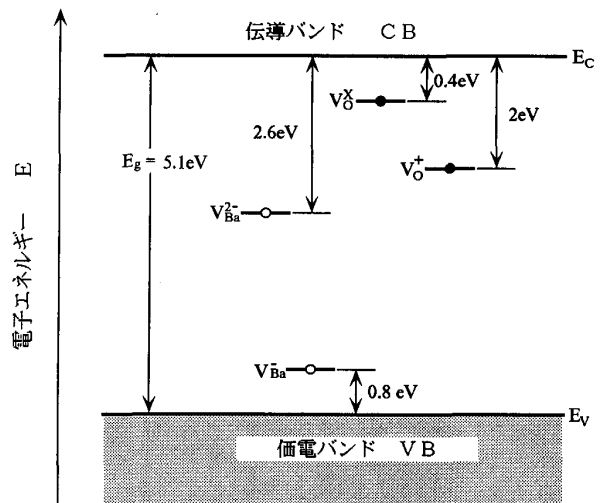
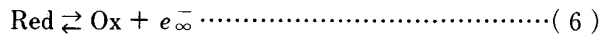


図 4 BaO 中の酸素格子点空孔 ( $V_O^X$ ,  $V_O^+$ ) およびバリウム格子点空孔 ( $V_{Ba}^X$ ,  $V_{Ba}^-$ ) の局在電子準位

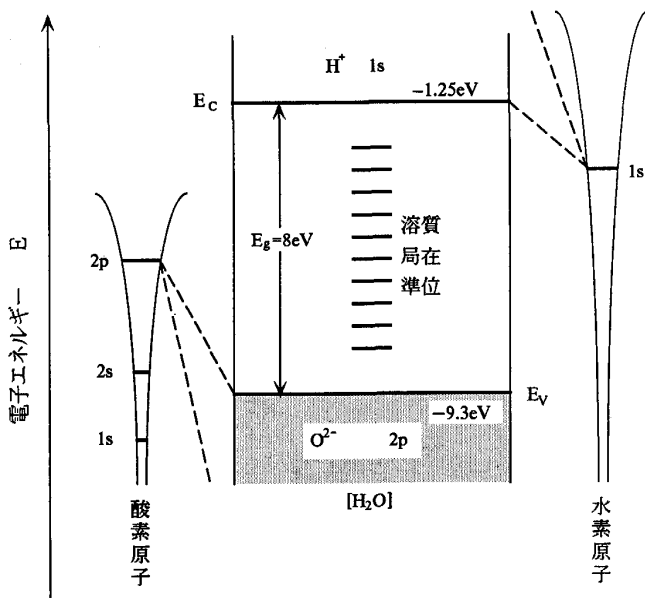


図 5 水の電子準位のバンドモデル

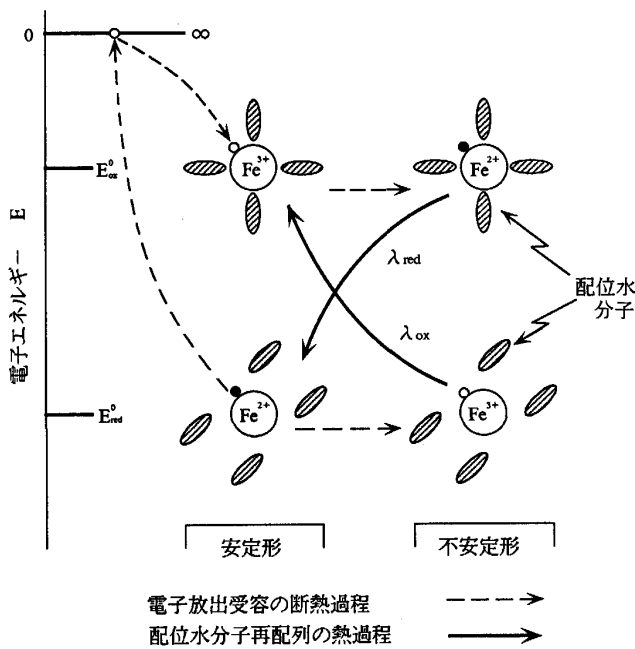
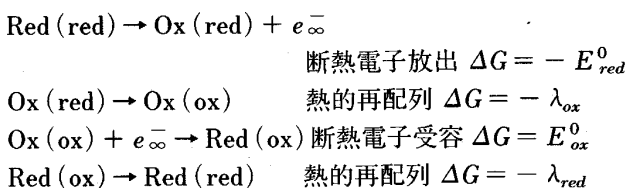


図 6 酸化還元系  $Fe^{2+} \rightleftharpoons Fe^{3+} + e^-$  の反応サイクル

その反応サイクルは模式的に図 6 で示されるように、次の四つの過程からなっている。



溶質粒子は水分子を配位した水和構造を保持しており、電子の放出・受容にともなって、その水和構造の変化がお

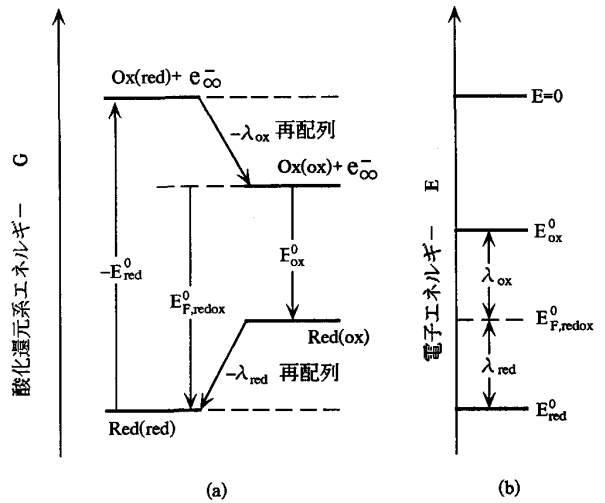


図 7 酸化還元系  $Red \rightleftharpoons Ox + e^-$  の反応のエネルギーサイクル (a) と電子レベル (b) の模式図

こる。通常、電子の放出・受容速度（電子の周期運動速度）は配位水分子の振動運動速度に比して 100 倍以上大きいので、電子の放出・受容は溶質の水和構造が凍結された状態すなわち断熱状態でおこり、その後に水和構造の熱的再配列がおこる。上式で Ox (red) は還元体と同じ水和構造を有する酸化体、Red (ox) は酸化体と同じ水和構造を有する還元体を示す。また、 $\Delta G$  は各過程の自由エネルギー変化、 $E_{red}^0$  は還元体の最外殻占有電子準位、 $E_{ox}^0$  は酸化体の最外殻非占有電子準位、 $\lambda$  は再配列エネルギーである。図 7 は反応サイクルのエネルギーと酸化還元系の電子準位を示す。この図で  $E_{F,redox}^0$  は酸化還元系の標準フェルミ準位（酸化体と還元体が等濃度の場合の標準平衡電極電位に対応する電子レベル）をあらわす。真空中の原子であれば、最外殻の電子占有準位とそこから電子が抜けた後の電子非占有準位とは、相等的はずであるが ( $E_{ox}^0 = E_{red}^0$ )、水溶液中で溶質では配位子の再配列により両者は分離する ( $E_{ox}^0 \neq E_{red}^0$ )。これは電子準位の Frank-Condon 分裂とよばれる現象である。

酸化体および還元体の電子準位は、実際には、図 7 のような一定値にとどまらず、配位水分子の熱振動に応じて最多確率準位  $E_{ox}^0$  と  $E_{red}^0$  を中心として変動分布し、その分布確率  $W_{ox}(E)$  および  $W_{red}(E)$  はガウス分布に従うと考えられている<sup>5)</sup> (図 8)。電子レベルの状態密度  $D_{ox}(E)$  と  $D_{red}(E)$  は酸化体濃度  $N_{ox}$  と還元体濃度  $N_{red}$  に比例するので、全状態密度  $D(E)$  は次式であらわされる。

$$\begin{aligned}
 D(E) &= D_{ox}(E) + D_{red}(E) \\
 &= N_{ox} \cdot W_{ox}(E) + N_{red} \cdot W_{red}(E) \dots \dots \dots (7)
 \end{aligned}$$

図 8 には、 $N_{ox} > N_{red}$  の場合の状態密度曲線  $D(E)$  を模式的に示す。ここで、 $D_{ox}$  曲線と  $D_{red}$  曲線の交点では全状態密度の 1/2 が電子で占有されており、これ

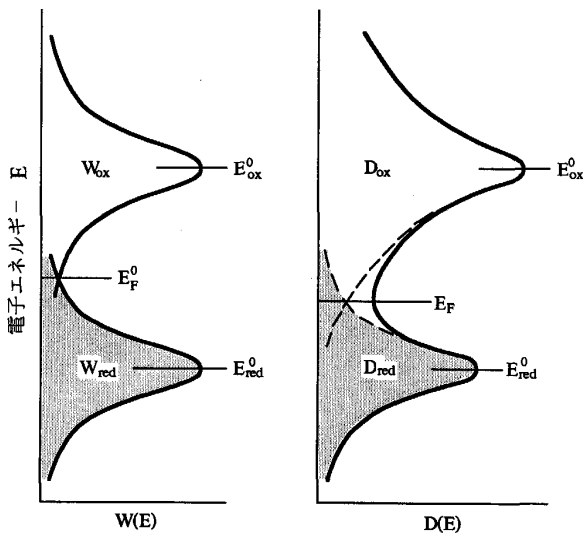


図 8 水溶液中酸化還元系の局在電子準位の変動確率  $W(E)$  と酸化体濃度が還元体濃度より大きい場合の状態密度  $D(E)$  の模式図

が酸化還元系のフェルミ準位  $E_{redox}$  (平衡電極電位に対応) である<sup>5)</sup>

$$E_{F,redox} = (1/2)(E_{ox}^0 + E_{red}^0) + kT \ln(N_{red}/N_{ox}) = E_{F,redox}^0 + kT \ln(N_{red}/N_{ox}) \dots \dots \dots (8)$$

ここで  $E_{F,redox}^0$  はすでに述べたとおり,  $N_{red} = N_{ox}$  の場合の標準フェルミ準位であり,  $E_{ox}^0$  と  $E_{red}^0$  の間の中央に位置する。

式(8)は酸化還元反応の平衡電極電位をあらわす次の Nernst 式と同形である。

$$U_{redox} = U_{redox}^0 + kT \ln(N_{red}/N_{ox}) \dots \dots \dots (9)$$

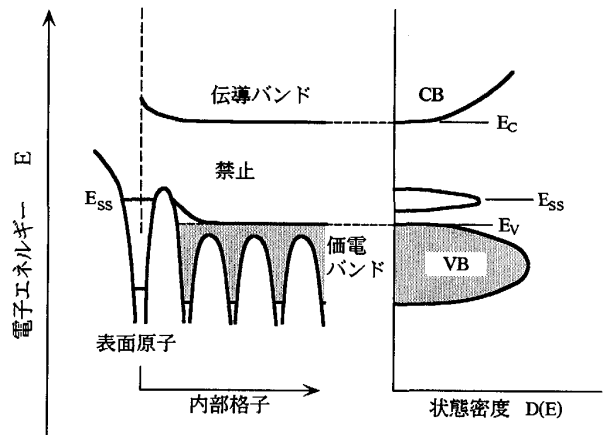
電気化学で常用されている電極電位は、標準水素電極反応 ( $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ ) の電子の電気化学ポテンシャルすなわち標準フェルミ準位を基準零点としている。実測によると、この準位は  $-4.5 \text{ eV}$  である<sup>6)</sup>。すなわち、電極電位スケール (単位ボルト V) と真空無限遠基準の電子準位スケール (単位 eV) は、互いに零点が  $4.5$  だけずれ、符号が反対ではあるけれど、スケールそのものは同じである。

水溶液中粒子に束縛された局在電子準位が配位子の熱振動によって変動分布することをあらわす電子準位の変動モデルは、固体内電子準位のバンドモデルと基本的に異なるものであり、したがって酸化還元系の粒子の電子エネルギーにフェルミ準位の考え方を導入することに異議をとる学者もいる。しかし、酸化還元系フェルミ準位の概念は、半導体電気化学の理解に有益である。

## 2. 半導体の表面

### 2.1 半導体の表面準位

固体表面層には内部と違う特有の局在電子準位があり、これは表面準位とよばれている (図 9)。表面準位



$E_{ss}$  = 表面準位

図 9 半導体表面の局在電子準位 (表面準位) の模式図

の局在領域は、金属では表面の 2~3 原子層にとどまるが、半導体では 5~6 原子層におよぶ。半導体の表面準位は、その成因から、Shockley 準位と Tamm 準位の二つに分類されている。Shockley 準位は、共有結合半導体 (Si, Ge など) で、表面原子の外側に結合する原子がないことによって生ずる非占有結合軌道の準位であり、ダングリング準位あるいは空結合準位ともよばれる。Tamm 準位は、イオン結合半導体 (AgCl, TlBr など) で、表面格子イオンのポテンシャルが内部格子イオンのそれと異なるために生ずる準位であり、イオン性表面準位または格子電場誘起表面準位とよぶことができよう。イオン結合性と共有結合性とを合わせもつ半導体 (金属酸化物など) では両型の表面準位が共存する。

表面準位はしばしばバンドギャップ内にあり、内部の不純物準位と同じく、ドナー準位とアクセプター準位とに分類される。イオン結合の金属酸化物半導体では、図 10 のように、表面格子金属イオンは伝導バンド (金属原子関連軌道) の下端近くに Tamm 型の表面アクセプター準位をつくり、逆に表面格子酸素イオンは価電バンド (酸素原子関連軌道) の上端近くに Tamm 型の表面ドナー準位をつくる。前者は、伝導バンド内にあるべき金属イオンの電子レベルが表面効果によってバンドギャップ内に移ってきたもので、伝導バンド付随表面準位ともいう。これに対して、後者は価電バンド付随表面準位である。イオン結合性と共有結合性とを合わせもつ遷移金属酸化物では、上記の Tamm 型表面準位のほかに、金属原子の d-電子軌道が、図 10 に示すような、Shockley 型の表面準位をつくり、これはドナーともなりまたアクセプターともなる。なお、表面準位の濃度は平滑表面より欠陥をもつ表面の方が大きいことが知られている。これは表面欠陥に起因する表面準位が加わることによるものである。

表面準位は表面吸着によってもつくられる。吸着には、

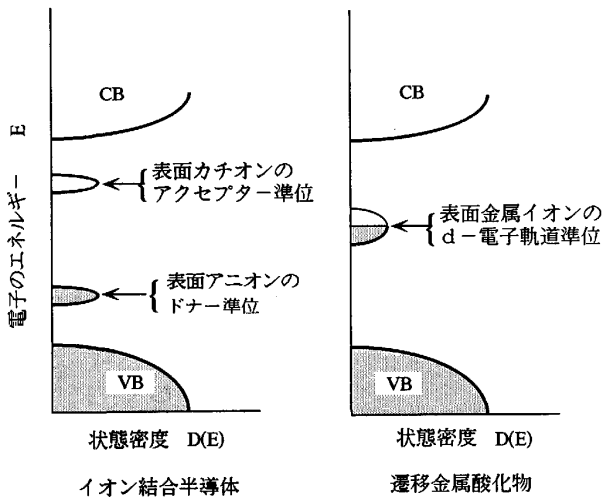


図 10 イオン結合半導体の表面イオンの局在電子レベルおよび遷移金属酸化物半導体の表面金属原子の d-軌道でつくられる局在電子レベル

吸着子と固体表面原子との電子軌道混成による共有結合吸着と、両者間の電子移行をとまなうイオン結合吸着とがある。共有結合吸着は Schockley 型表面準位、イオン結合吸着は Tamm 型表面準位をつくるものと考えられる。

2.2 表面空間電荷層

表面準位と半導体内部の電子レベルとの間で電子移行がおこると、表面準位に電荷  $Q_{SS}$  が捕捉され、これと反対符号等量の電荷  $Q_{SC} = -Q_{SS}$  が半導体内部に生ずる。半導体内部の自由電荷（電子と正孔）濃度が小さいと、半導体内部電荷  $Q_{SC}$  は表面からある深さにわたって分布し、空間電荷層を形成する。不純物濃度 1 ppm 以下の通常の半導体では、空間電荷層の厚さは 10~1000 nm であり、不純物濃度が大きくなると、その厚さが減少する。

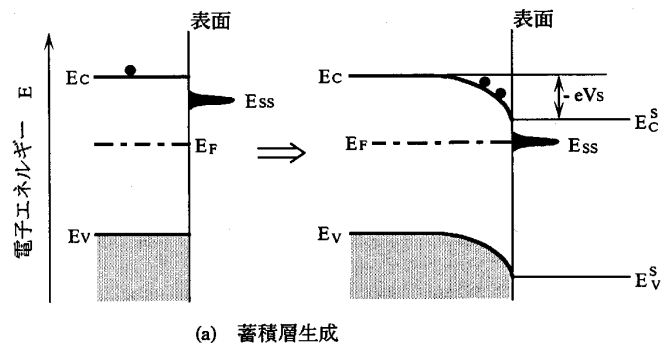
一般に、表面のフェルミ準位  $E_F^S$  と内部のフェルミ準位  $E_F$  とは異なる。ドナー型あるいはアクセプター型表面準位をもつ表面のフェルミ準位  $E_F^S$  は、式(4)や(5)と類似の次式でおのおのあらわされる。

$$\text{ドナー型: } E_F^S = (1/2)(E_{SS} + E_C) - (1/2) kT \ln(N_C / \alpha N_{SS}) \dots (10)$$

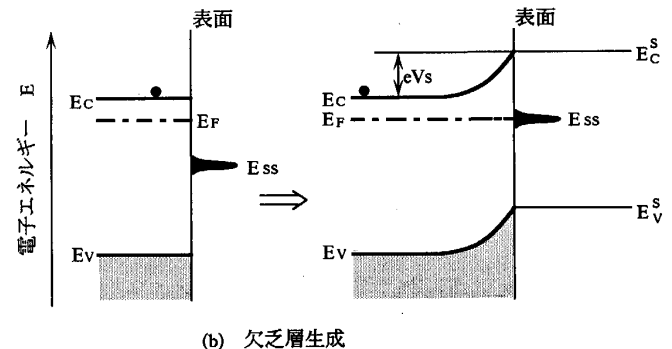
$$\text{アクセプター型: } E_F^S = (1/2)(E_{SS} + E_V) + (1/2) kT \ln(N_V / \alpha N_{SS}) \dots (11)$$

ここで  $E_{SS}$  は表面準位、 $\alpha$  は面濃度と体積濃度の換算係数である。表面準位濃度が表面原子濃度の 1/100 程度の場合 ( $N_{SS} \approx 10^{17} \text{ m}^{-2}$ ) には、 $|E_C - E_{SS}|$  あるいは  $|E_{SS} - E_V|$  が  $kT$  のオーダーならば、半導体表面のフェルミ準位  $E_F^S$  は表面準位  $E_{SS}$  の付近に位置する。

表面準位と半導体内部電子レベルとの間で電子移行がおこり、平衡状態になると、内部と表面のフェルミ準位が相等しくなり ( $E_F = E_F^S \approx E_{SS}$ )、表面付近でバンド



(a) 蓄積層生成



(b) 欠乏層生成

図 11 n 型半導体のフェルミ準位が表面準位に拘束されることによる空間電荷層の生成

が上向きあるいは下向きにまがり、図 11 に示すように、空間電荷層が形成される。n 型半導体でバンドが下向きに曲がると、伝導バンド電子が表面層に蓄積されるので、これを電子蓄積層と言う。逆に、バンドが上向きに曲がる場合には、電子欠乏層が形成される。p 型半導体の場合には、下向き曲がりのバンドで正孔欠乏層、上向き曲がりのバンドで正孔蓄積層がえられる。

空間電荷層には、バンドの曲がりに応じて、電位差  $V_{SC} = (E_C^S - E_C) / e$  が生ずる。ここで  $E_C^S$  は表面での伝導バンド下端レベルを示す。欠乏層の場合には、この電位差を表面ポテンシャル障壁とよんでいる。空間電荷層が形成されると、表面の電子濃度  $n_s$  と正孔濃度  $p_s$  は内部の濃度  $n_b$  および  $p_b$  と異なった値をとり、近似的に次式であらわされる。

$$n_s = n_b \exp \{ -(E_C^S - E_C) / kT \} = n_b \exp (-e V_{SC} / kT) \dots (12)$$

$$p_s = p_b \exp \{ (E_C^S - E_C) / kT \} = p_b \exp (e V_{SC} / kT) \dots (13)$$

2.3 半導体表面の準金属化 (表面縮退)

何らかの原因で、空間電荷層の曲がりが大きくなり、図 12 のように、フェルミ準位が表面で伝導バンドあるいは価電バンドに入ることがある。この場合には、表面でのフェルミ準位近傍の電子準位の状態密度が極めて大きく、半導体表面が金属状態 (フェルミ準位がバンド内にある状態) に変化していることになる。これは半導体

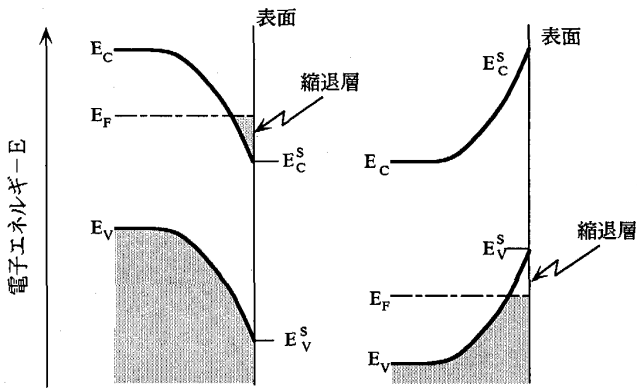


図 12 半導体の表面縮退状態

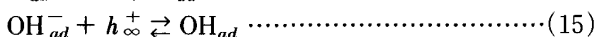
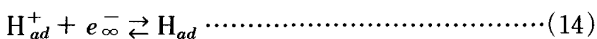
の表面縮退とよばれ、表面の準金属化に相当する。後述するように、表面縮退はフェルミ準位が状態密度の大きい表面準位に拘束される場合にもおこる。このような表面縮退は、半導体電極反応で重要な役割を果たすことがある。

2.4 表面の Lewis 酸点・塩基点

固体表面の原子は、その電子軌道が共有結合電子対のアクセプターになるものと、ドナーになるものがある。前者の電子対アクセプターは Lewis 酸点、後者の電子対ドナーは Lewis 塩基点とよばれている。金属酸化物では、表面金属イオンが Lewis 酸点、表面酸素イオンが Lewis 塩基点である。

金属酸化物半導体の表面に水蒸気が吸着すると、水分子は解離して、OH<sup>-</sup> イオン (電子対ドナー) は Lewis 酸点である表面金属イオン (電子対アクセプター) の位置に吸着し、H<sup>+</sup> イオン (電子対アクセプター) は Lewis 塩基点である表面酸素イオン (電子対ドナー) の位置に吸着する。このような水蒸気の解離吸着は、表面水酸化とよばれている。金属酸化物にかぎらず、一般に半導体表面には Lewis 酸点および塩基点が存在し、その表面は通常、程度の差はあれ、水酸化状態にある。

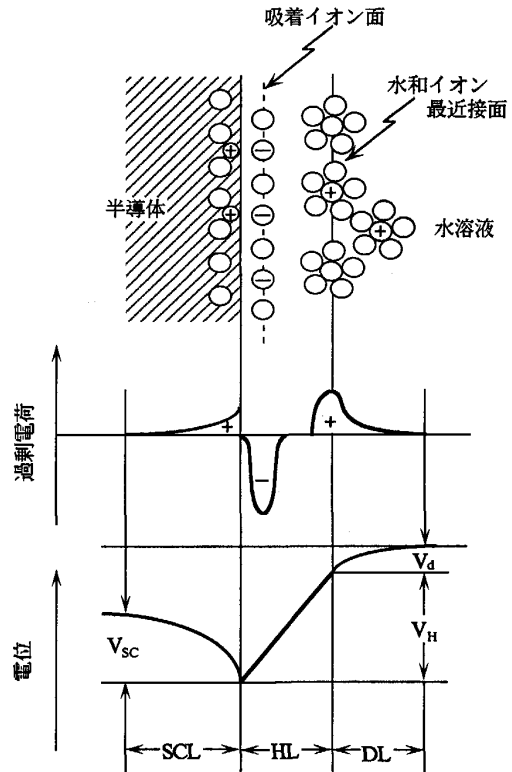
表面の Lewis 酸点・塩基点は、半導体の表面吸着に重要な役割を果たす。吸着は、前述のように、半導体の表面準位の成因に関与し、半導体特性に大きな影響をあたえる。たとえば、H<sup>+</sup> および OH<sup>-</sup> イオン吸着についてみると、次の二次元の酸化還元系が表面の電子準位の成因となる。



3. 半導体電極界面

3.1 界面電気二重層

界面電気二重層は、水溶液側の過剰電荷  $Q_{aq}$  と半導体側の過剰電荷  $Q_{SO} = -Q_{aq}$  によって形成される (図 13)。水溶液側の  $Q_{aq}$  は主として水和イオン最近接面 (Helmholtz 面) の過剰イオンの面電荷が受け持つ。水



SCL = 半導体空間電荷層 HL = Helmholtz 層  
DL = 水溶液側イオン拡散層

図 13 半導体/水溶液界面の電気二重層モデル

溶液中イオン濃度が  $0.1 \text{ kmol} \cdot \text{m}^{-3}$  以下の場合にはさらに、面電荷のみでは不十分で、その外側に生ずるイオン拡散層内過剰電荷が  $Q_{aq}$  の一部を分担する。これに対して、半導体側の過剰電荷  $Q_{SO}$  は、表面に捕捉された過剰面電荷  $Q_S$  とその内側に生ずる空間電荷層過剰電荷  $Q_{SC}$  とから成る ( $Q_{SO} = Q_S + Q_{SC}$ )。すなわち、界面電気二重層は、半導体側空間電荷層と水溶液側イオン拡散層および両者にはさまれた面電荷二重層の 3 層から成る。このうち中央の面電荷二重層は Helmholtz 層とよばれている。前述のように、稀薄水溶液以外では界面電気二重層は半導体側空間電荷層と Helmholtz 層との 2 層から成ると考えてよい。

Helmholtz 層の厚さは  $d_H \approx 0.5 \text{ nm}$ 、その誘電率は  $\epsilon_H \approx 5$  程度、半導体内空間電荷層の厚さは  $d_{SC} = 10 \sim 1000 \text{ nm}$ 、その誘電率は  $\epsilon_{SC} \approx 10$  程度である。両者の電気容量  $C_H$  および  $C_{SC}$  を比較すると、コンデンサーモデルの計算 ( $C = \epsilon \epsilon^0 / d$ ,  $\epsilon^0$ : 真空誘電率) から明らかに、 $C_H \gg C_{SC}$  である。 $C_H$  と  $C_{SC}$  の真列結合であらわされる界面電気二重層全体の電気容量  $C$  は、半導体表面過剰電荷  $Q_S$  の変化が無視できる場合には、次式であらわされる。

$$1/C = dV/dQ = (dV_{SC}/dQ) + (dV_H/dQ) \\ = (1/C_{SC}) + (1/C_H) \dots\dots\dots(16)$$

ここで、 $V$  は二重層の全電位差、 $V_H$  は Helmholtz 層電

位差,  $V_{SC}$  は空間電荷層電位,  $Q$  は二重層の全過剰電荷  $Q = Q_{SO} = -Q_{aq}$  を示す. 上式より  $dV_{SC}/dV$  を求めると,

$$dV_{SC}/dV = (1/C_{SC}) / \{ (1/C_{SC}) + (1/C_H) \} \approx 1 \dots\dots\dots(17)$$

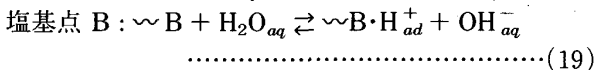
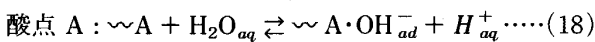
となり, 半導体側表面電荷  $Q_S$  が不変の場合には, 界面電気二重層の全電位差の変化分  $\Delta V$  は, 空間電荷層電位差の変化  $\Delta V_{SC} = \Delta V$  と等しく, Helmholtz 層の電位差は変化しない ( $\Delta V_H = 0$ ). この特性は, 半導体電極の重要な性質である. すなわち, 金属電極では電極電位の変化はすべて Helmholtz 層電位差の変化となっており, 半導体電極では電極電位を変化させても, Helmholtz 層電位差は変化せず, 空間電荷層電位差が変化することになる.

3.2 Helmholtz 層

Helmholtz 層の溶液側過剰イオンによる面電荷密度  $Q_{aq}$  は水分子面密度の 1/10~1/100 程度のイオン面密度  $10^{17} \sim 10^{18}$  イオン・ $m^{-2}$  に相当するオーダーとみられる. この値から Helmholtz 層の電位差  $V_H$  と電場強さ  $E_H$  を概算すると ( $E_H = V_H/d_H \approx Q_{aq}/\epsilon_H \epsilon^0$ ),  $V_H \approx 0.5$  V,  $E_H \approx 1 \times 10^9$  V・ $m^{-1}$  を得る. この電場強さは, 通常のコンデンサーでは実現不可能 (絶縁破壊のため) な極めて大きな値である.

半導体側の過剰電荷は  $Q_{SO}$  は前述のとおり, 表面電荷  $Q_S$  と空間電荷層電荷  $Q_{SC}$  で分担される.  $Q_{SC}$  は不純物濃度 1 ppm の半導体で面濃度相当  $10^{16} |e| \cdot m^{-2}$  以下であり,  $Q_S$  のオーダー  $10^{18} \sim 10^{19} |e| \cdot m^{-2}$  とくらべると極めて小さいので ( $Q_S \gg Q_{SC}$ ), Helmholtz 層の電位差は表面電荷  $Q_S$  で定められている. 半導体の表面電荷  $Q_S$  は, 表面準位に捕捉された電荷  $Q_{SS}$  と表面吸着粒子 (イオンおよび双極子) の有効電荷  $Q_{SI}$  によって分担される ( $Q_S = Q_{SS} + Q_{SI}$ ). 表面吸着粒子と表面準位とは互いに関連するので,  $Q_{SS}$  と  $Q_{SI}$  の分離は必ずしも明瞭ではない場合が多いであろう.

通常, 表面イオン吸着が Helmholtz 層電位決定に関与する. たとえば, 図 14 のように, Lewis 酸点と塩基点で次の吸着反応が起こり, 吸着平衡が成立すると,



Helmholtz 層電位差  $V_H$  は電気化学熱力学から次式のように, 溶液の pH に依存する平衡電位差としてあらわされる.

$$V_H = V_H^0 - 2.3 (kT/e) \text{ pH} \dots\dots\dots(20)$$

すなわち, 電位決定がイオン吸着反応であるときには, その電位決定反応が変わらない限り, Helmholtz 層の電位差  $V_H$  は一定値を保つことになる.

一方, 半導体表面のある表面準位での状態密度が極めて大きく, 表面が縮退状態 (準金属状態) にある場合に

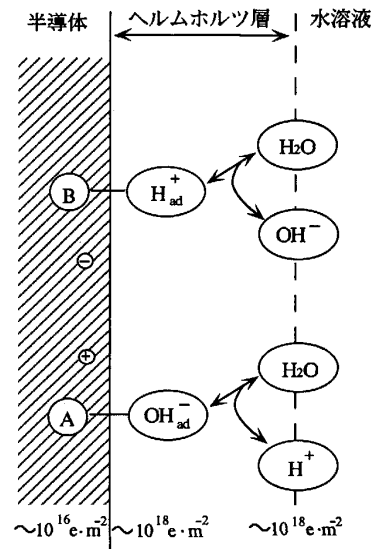


図 14 Lewis 酸点 A および塩基点 B における吸着平衡

は, 半導体のフェルミ準位が表面準位に拘束された状態になり, 空間電荷層電位差  $V_{SC}$  はほぼ一定値を保ち, 逆に状態密度の大きい表面準位に捕捉される面電荷が変動して, Helmholtz 層電位差  $V_H$  が変化することになる. なお, 半導体のフェルミ準位が表面の伝導バンドあるいは価電バンドに拘束された場合にも, 同様の状態が成立する. これらは半導体の表面縮退であり, 半導体表面は準金属化し, 半導体電極は金属電極とほぼ同じ挙動を示す. すなわち, 半導体電極の電極電位の変化  $\Delta U$  が, 金属電極の場合と同様に, そのまま Helmholtz 層電位の変化  $\Delta V_H$  に対応する.

以上の記述から導かれる半導体電極の電極電位  $U$  と空間電荷層電位  $V_{SC}$  および Helmholtz 層電位  $V_H$  との模式的関係を図 15 に示す. すなわち, 半導体電極では, 表面縮退のない電位域 (バンドギャップ域) で  $V_H$  は一定, 表面縮退のある電位域 (フェルミ準位が表面で伝導バンド, 価電バンドあるいは表面準位に拘束状態) では  $V_{SC}$  が一定となる.

3.3 フラットバンド電位

図 16 は, 表面縮退のない場合の半導体電極の電極電位  $U$  と界面電位差  $V = V_H + V_{SC}$  との関係を示す. ここで,  $V_{SC} = 0$  の場合の電極電位をフラットバンド電位  $U_{fb}$  とよぶ.  $U_{fb}$  を基準にすると,  $V_{SC} > 0$  はカソード分極電位域,  $V_{SC} < 0$  はアノード分極電位域に対応する.

半導体電極のフラットバンド電位は電気化学的に測定可能である<sup>78)</sup>. なお同じ半導体であっても, n 型か p 型かで, そのフラットバンド電位は相違する.

図 17 は, 水溶液と接触する前と後での半導体電極の電子レベルを示す. ここで, 伝導バンド下端レベル  $E_C$  は半導体の電子親和力  $\chi$  に相当し, 半導体の種類によって決まる一定値をとる. しかし, フェルミ準位  $E_F$  は同

一種の半導体であっても、ドナーやアクセプター濃度に依存して変化する。水溶液との接触後、半導体の電子レベルは全体として、Helmholtz 層電位に相当する  $eV_H$  だけ移動する。すなわち、フラットバンド状態における伝導バンド下端  $E_{C,fb}$  および価電バンド上端  $E_{V,fb}$  はおのおの  $E_{C,fb} = -\chi + eV_H$ ,  $E_{V,fb} = -\chi - E_g + eV_H$  であらわされる。

半導体電極電位  $U$  が変化すると、空間電荷層でバンドに曲がりが生ずる。しかし、Helmholtz 層電位  $V_H$  が一定値をとる限り、半導体表面でのバンド端レベル  $E_C^S$  および  $E_V^S$  は不変であり、 $E_C^S = E_{C,fb}$  および  $E_V^S = E_{V,fb}$  の値を保持する。したがって、フラットバンド状態でのバンドのエネルギーレベルは、半導体電極表面で

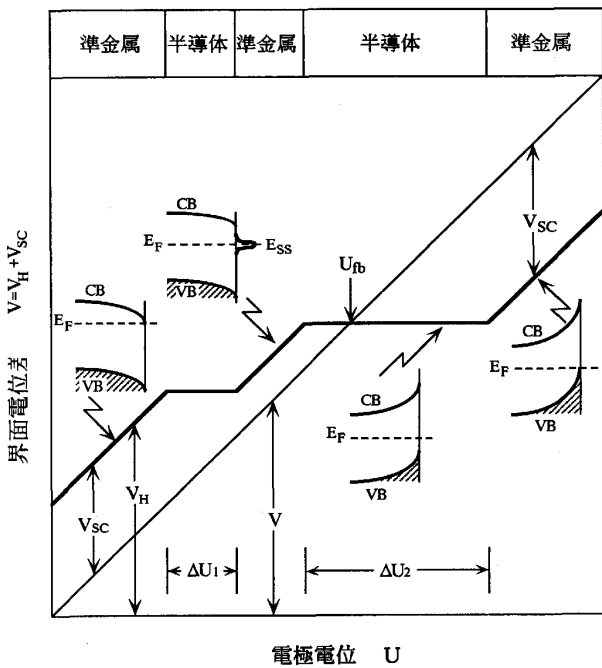
のバンドのエネルギー位置を示すものとして、電極反応の立場からみて、極めて重要である。このバンドエネルギーレベルは、フラットバンド電位の測定値から求めることができる。図18は幾つかの半導体電極(水溶液のpH=1)のフラットバンド状態におけるバンドエネルギーレベルを示す<sup>9)</sup>。

3.4 半導体電極の酸化還元系平衡

酸化還元系を含む水溶液中に半導体電極を入れると、両者の間に電子移転が起こり、平衡状態に達すると、半導体のフェルミ準位  $E_F$  と酸化還元系のフェルミ準位  $E_{F,redox}$  とが相等しくなる。この状態で示す半導体電極の電位  $U$  は、酸化還元系の平衡電位  $U_{redox}$  に等しい。図17(c)に示すように、フラットバンド電位にある半導体電極が酸化還元系と接触すると、バンドが曲がり、空間電荷層が形成される。表面縮退のない場合すなわち  $V_H$  が一定値を保持している場合には、空間電荷電位  $V_{SC}$  はちょうど、フラットバンド電位  $U_{fb}$  と酸化還元系平衡電位  $U_{redox}$  との差  $\Delta U$  に相当する。

$$U_{redox} = U_{fb} \pm \Delta U = U_{fb} \pm V_{SC} \dots\dots\dots(21)$$

すなわち、酸化還元系と接触することで、半導体電極は



半導体挙動を示す電位域  $\Delta U_1 + \Delta U_2 \approx E_g$

図15 半導体電極電位  $U$  と Helmholtz 層電位差  $V_H$  および空間電荷層電位差  $V_{SC}$  との関係を示す模式図

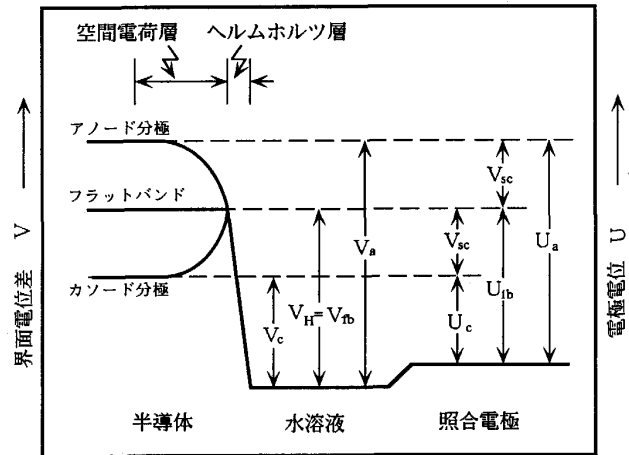
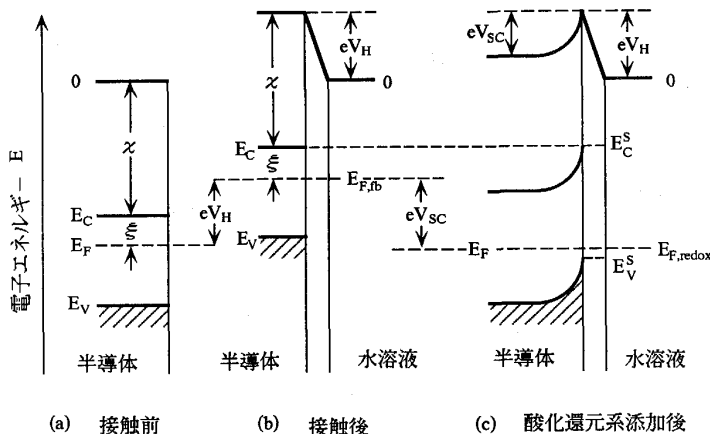


図16 半導体電極界面電位差  $V_H + V_{SC}$  と電極電位  $U$  との関係



(a) 電極と水溶液との接触前  
(b) 電極と水溶液との接触後  
(c) 酸化還元系添加後

図17 半導体電極の電子準位



フラットバンド電位  $U_{fb}$  から  $V_{SC}$  だけ分極されたことになる。

図 19 は、酸化還元系に接した半導体電極の界面近傍のエネルギーレベルの模式図である。この図で、 $E_{F,redox}$  が表面の伝導バンドに近い場合 (I) には、主として伝導バンドの電子が反応に関与する。これに対して、 $E_{F,redox}$  が表面の価電バンドに近い場合 (II) には、主として価電バンドの正孔が反応に関与する。

### 4. 半導体電極反応

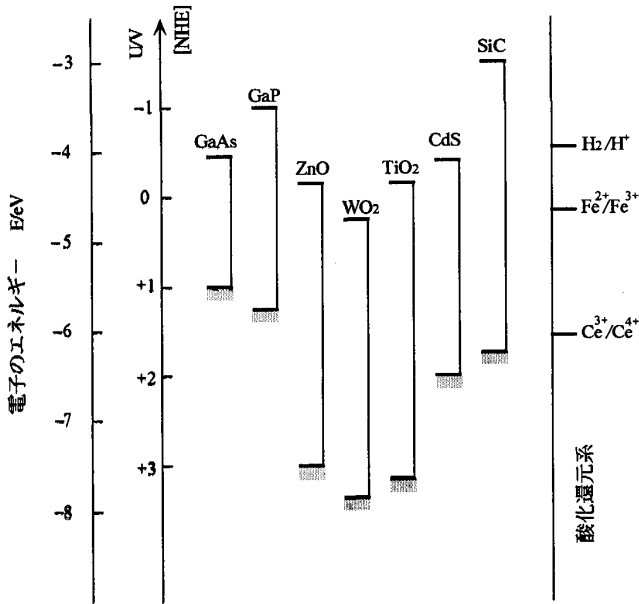
#### 4.1 半導体電極反応の特徴

図 20 は、エネルギー的にみた金属電極と半導体電極の相違を示す。電極反応にかかわる電子および正孔のエネルギー

エネルギーは、金属では電極電位に相当するフェルミ準位に等しいのに対して、半導体ではフェルミ準位から離れた伝導バンドおよび価電バンド域にある。このことは、半導体電極の反応電子あるいは正孔のエネルギーは電極電位に相当する値からずれていることを意味する。

すなわち、反応に関与する伝導バンド電子のエネルギーは、電極電位相当のフェルミ準位より高く、したがって反応電子の還元力はフェルミ準位電子のそれより大きいことになる。また、反応に関与する価電バンド正孔のエネルギーは、電極電位相当のフェルミ準位より高く (電子と正孔のエネルギーは符号が反対)、したがって反応正孔の酸化力はフェルミ準位正孔のそれより大きい。

n 型の半導体では、フェルミ準位  $E_F$  は伝導バンド下端レベル  $E_C$  に近いので、伝導バンドの反応電子のエネルギーは電極電位相当レベルに近いとみられる。しかし、少数キャリアである価電バンドの正孔が反応にあづかる場合には、そのエネルギーは電極電位相当レベルからほぼバンドギャップ値  $E_g$  だけ高エネルギー側にある。p 型の半導体についても同様に、少数キャリアである伝導バンド電子が反応に関与する場合には、そのエネルギーは電極電位相当レベルよりほぼ  $E_g$  だけ高エネルギー側にある



$U$  = 標準水素電極 NHE 基準の電極電位

図 18 水溶液 (pH = 1) 中における各種半導体電極のフラットバンド電位における電子準位 (伝導バンド下端  $E_C$  と価電バンド上端  $E_O$ )

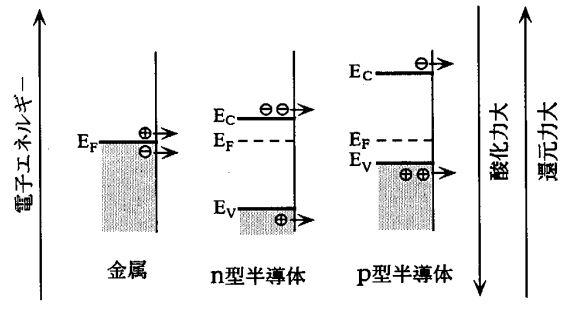
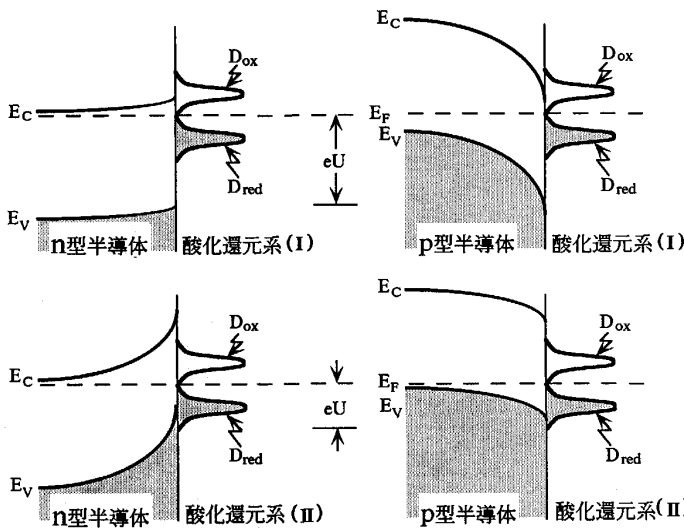


図 20 金属および半導体電極のフェルミ準位と電極反応に関与する電子および正孔のエネルギー準位



(I) =  $E_C$  付近に平衡電位をもつ酸化還元系  
(II) =  $E_V$  付近に平衡電位をもつ酸化還元系

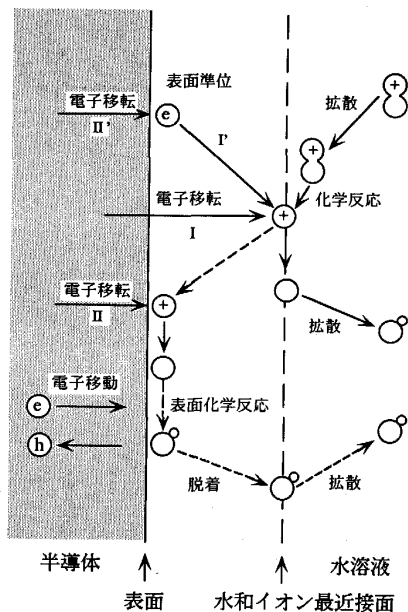
図 19 酸化還元系の平衡状態にある半導体電極の電子準位

結論として、半導体電極では、多数キャリアが反応に関与する場合には、金属電極と同じく、反応キャリアのエネルギーは電極電位相当レベルとみることができるのに対し、少数キャリアの反応ではキャリア（電子あるいは正孔）のエネルギーが電極電位相当レベルより高く、エネルギー的に利得がある。少数キャリアの反応は、キャリア濃度が極めて小さいので、実際にはほとんどおこらないが、後述するように、照射などで少数キャリア濃度が増加する場合には、エネルギー的に利得のある電極反応が実際に進行する。

4.2 電極反応と電子移転

電極反応は電極界面での電子移転を伴う(図 21)。電子移転には、電極と水溶液中酸化還元系との間の電子移転と、電極と表面吸着酸化還元系との間の電子移転とがある。前者は Helmholtz 層を貫く電子移転で、その代表的例は、 $Fe^{3+}_{aq} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{aq}$  である。後者では電子移転の前後に Helmholtz 層を貫くイオンの吸脱着過程を伴う。その代表的例には、 $H^+_{aq} \rightleftharpoons H^+_{ad}, H^+_{ad} + e^- \rightleftharpoons H_{ad}$  がある。

電極反応は、界面電子移転のみならず、電極内電子移動、水溶液内イオン拡散、界面吸着脱着反応などを伴い、全反応の速度はこれらの諸過程のうち最も速度の小さい過程で支配されることになるが、ここでは特に、電子移転過程のみに注目する。図 22 に示すように、界面電子移転は、機構的にみて、同じ値のエネルギーレベルにある電子占有単位から空単位へ移る“等エネルギー非放射型電子移転”と、高エネルギーの電子占有単位から低エネルギーの空単位へ移る“エネルギー放射型電子移転”とがある。



I および II は半導体と水和イオンおよび吸着子への直接電子移転。I' および II' は表面単位を経る電子移転

図 21 半導体表面での電極反応モデル

非放射型移転は電子トンネル効果で進行するもので、その移転距離は 3 nm 程度までおよぶ。放射型移転は原子間距離 (~0.3 nm) 程度の間で進行し、熱あるいは光の放射を伴う。Helmholtz 層を貫く電子移転は非放射型、表面単位への電子移転は多くの場合放射型である。

4.3 電子移転速度

水溶液中の酸化還元系粒子が電極表面から約 3 nm 距離以内に近づくと、トンネル効果による非放射型電子移転がおこり、電極反応が進行する。このときの反応電流は、各電子レベルにおける電子移転速度を全エネルギー域にわたって積分した値となり、一般に次式で示される。

$$i^+ = e \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(E) \cdot D_V^S(E) \cdot d_t(E) \cdot N_{red} \cdot W_{red}(E) dE \dots \dots \dots (22)$$

$$i^- = e \int_{-\infty}^{+\infty} \chi(E) \cdot D_O^S(E) \cdot d_t(E) \cdot N_{ox} \cdot W_{ox}(E) dE \dots \dots \dots (23)$$

ここで  $i^+$  はアノード反応(酸化反応)の電流、 $i^-$  はカソード反応(還元反応)の電流、 $\chi(E)$  は平均電子トンネル移転係数、 $d_t(E)$  はトンネル電子移転の平均距離、 $D_V^S(E)$  および  $D_O^S(E)$  はおのおの半導体表面の非占有および占有電子レベルの状態密度である。上式から Gerischer モデル<sup>10)</sup>を用いて、表面縮退のない状態すなわち  $V_H$  不変の条件のもとで、反応電流の近似式を導くと、伝導バンド(CB)の関与する反応電流  $i^+_{CB}$  および  $i^-_{CB}$  として次式を得る。

$$i^+_{CB} = \text{constant} \cdot N_{red} \dots \dots \dots (24)$$

$$i^-_{CB} = \text{constant} \cdot N_{ox} \cdot n_s \dots \dots \dots (25)$$

また価電バンド(VB)の関与する反応電流として、

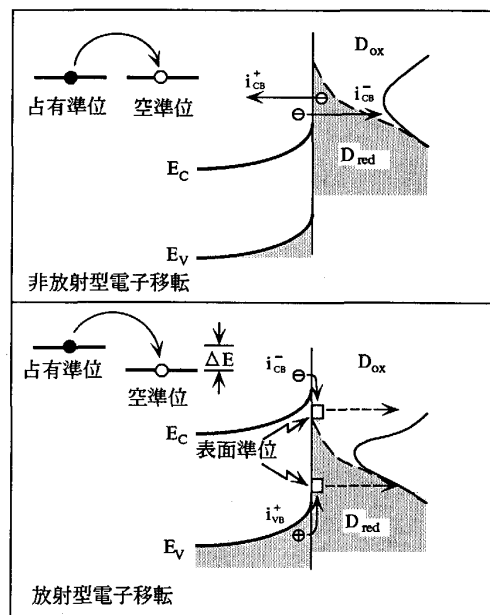


図 22 半導体電極界面における非放射型電子移転(トンネル移転)および放射型電子移転

$$i_{VB}^+ = \text{constant} \cdot N_{red} \cdot p_s \dots\dots\dots(26)$$

$$i_{VB}^- = \text{constant} \cdot N_{ox} \dots\dots\dots(27)$$

を得る。ここで  $n_s$  および  $p_s$  は半導体表面の CB 電子濃度および VB 正孔濃度を示し、いずれも空間電荷層電位差  $V_{SC}$  の関数として求められる。

いま反応の平衡状態すなわち平衡電位における電極表面の CB 電子濃度を  $n_s^0$ , VB 正孔濃度を  $p_s^0$ , 空間電荷層電位差を  $V_{SC}^0$  とすると、

$$n_s^0 = n_b \exp(-eV_{SC}^0/kT)$$

$$p_s^0 = p_b \exp(eV_{SC}^0/kT) \dots\dots\dots(28)$$

ここで  $n_b$  と  $p_b$  はおのおの半導体内部の電子と正孔の濃度を示す。これより、平衡電位から過電位  $\eta$  だけ分極された状態 ( $E_F = E_{F,redox} + \eta e$ ) における表面電子濃度  $n_s$  と正孔濃度  $p_s$  はおのおの、次式であたえられる。

$$n_s = n_s^0 \exp(-e\eta/kT)$$

$$p_s = p_s^0 \exp(e\eta/kT) \dots\dots\dots(29)$$

したがって、反応が伝導バンド域で起こる伝導バンド機構の反応電流は、式(24)~(29)から

$$i_{CB}^+ = i_{CB}^0 \quad i_{CB}^- = i_{CB}^0 \exp(-e\eta/kT) \dots\dots\dots(30)$$

また、価電バンド機構の反応電流は

$$i_{VB}^+ = i_{VB}^0 \exp(e\eta/kT) \quad i_{VB}^- = i_{VB}^0 \dots\dots\dots(31)$$

ここで  $i_{CB}^0$  および  $i_{VB}^0$  は平衡電位における伝導バンド機構の反応および価電バンド機構の反応の交換電流である。

放射型電子移転の速度は、通常衝突速度論モデルを用いて導くことができ、最終的には形式上、式(30)および(31)と同形速度式が得られる<sup>11)</sup>。

#### 4.4 電子と正孔の拡散速度

半導体電極反応で、半導体内の電子あるいは正孔の移動過程が律速段階になる場合がある。特に、n型半導体中の正孔あるいはp型半導体中の電子のような少数キャリアの反応では、半導体内のこれらキャリアの拡散が反応速度を支配する。その拡散速度は次式で示される。

$$i_{diff}^- = e \cdot D_n \cdot n_p / L_n \quad i_{diff}^+ = e \cdot D_p \cdot p_n / L_p \dots\dots\dots(32)$$

ここで  $i_{diff}^-$  および  $i_{diff}^+$  は p 型半導体中の電子および n 型半導体中の正孔の拡散電流、 $n_p$  および  $p_n$  は p 型半導体中の電子および n 型半導体中の正孔の濃度、 $D_n$  および  $D_p$  は電子および正孔の拡散定数、 $L_n$  および  $L_p$  は電子および正孔が再結合消失するまでの拡散距離である。

図 23 は、半導体電極で酸化還元反応が伝導バンド機構および価電バンド機構に従って進行する場合の模式的電位-電流曲線を示す。p 型半導体では伝導バンド機構反応のカソード側で電子拡散電流  $i_{diff}^-$  があらわれ、n 型半導体では価電バンド機構反応のアノード側に正孔拡散電流  $i_{diff}^+$  がみられる。

#### 4.5 半導体電極反応の例

半導体 SnO<sub>2</sub> 電極における酸化還元系  $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons$

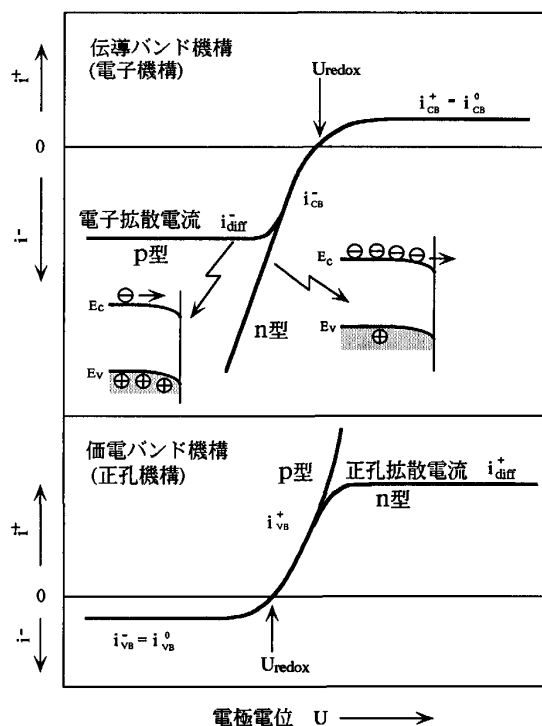


図 23 半導体電極酸化還元系反応の伝導バンド機構および価電バンド機構に対応する電位-電流曲線

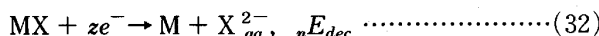
$Fe^{2+}$  の反応は、伝導バンドの電子が関与する伝導バンド機構で進行する。n 型 SnO<sub>2</sub> 電極での実測結果<sup>12)</sup>によると、その電位-電流曲線は、式(30)および図 23 に示されるような、アノード側 ( $Fe^{2+} \rightarrow Fe^{3+} + e^-$ ) での一定反応電流  $i_{CB}^+ = i_{CB}^0$  およびカソード側 ( $Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$ ) での電位依存の反応電流  $i_{CB}^- = i_{CB}^0 \exp(-e\eta/kT)$  からなっている。

次いで、酸性溶液中の半導体 GaP 電極の例<sup>13)</sup> をみる。この電極のカソード側反応は伝導バンド機構の水素発生反応  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ , アノード側反応は価電バンド機構の GaP 溶解反応  $GaP + 3H_2O + 6h^+ \rightarrow Ga^{3+} + H_3PO_3 + 3H^+$  である。実測結果<sup>13)</sup> によると、図 23 から予想されるように、カソード反応は n 型 GaP では容易に進行するが、p 型 GaP では電子の拡散電流  $i_{diff}^-$  によって律速され、逆にアノード反応は p 型 GaP では容易に進行するが、n 型 GaP では正孔の拡散電流  $i_{diff}^+$  によって律速されている。

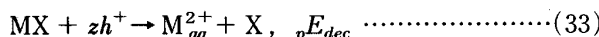
#### 4.6 半導体の腐食反応

化合物半導体 MX の電気化学的分解反応(腐食)は次の反応で進行する。

カソード分解



アノード分解



ここで、 $nE_{dec}$  および  $pE_{dec}$  はおのおのの分解反応のフェルミ準位で、これら反応の平衡電位  $nU_{dec}$  および  $pU_{dec}$

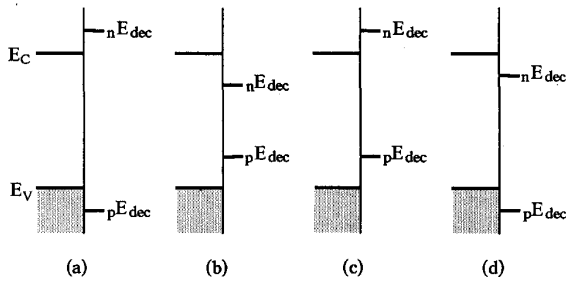


図 24 半導体のアノード酸化分解およびカソード還元分解反応の電子準位 ( $pE_{dec}$  および  $nE_{dec}$ ) と伝導バンド下端レベル  $E_C$  および価電バンド上端レベル  $E_V$  との関係

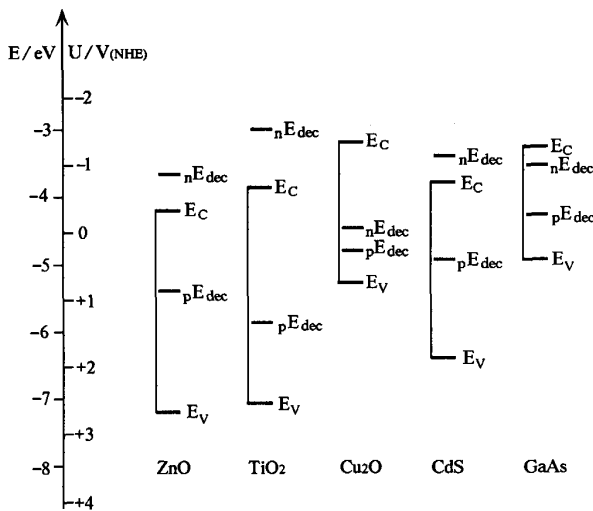
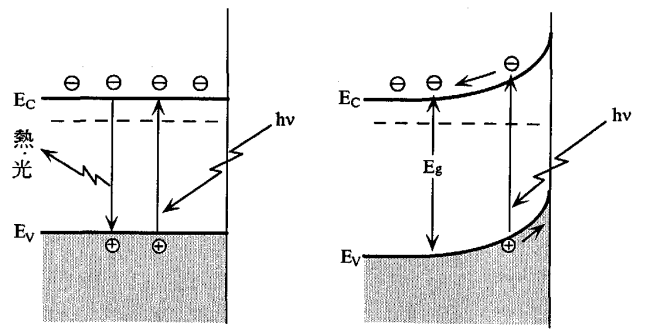


図 25 水溶液 (pH 7) 中における各種化合物半導体のアノードおよびカソード分解反応の電子準位とバンド端レベル<sup>15)</sup>

に相当する。図 24 は、半導体バンド端レベル  $E_C$  および  $E_V$  と分解反応フェルミ準位  $nE_{dec}$  および  $pE_{dec}$  との相対関係を、四つの場合について示している。エネルギーの立場からみると、カソード分解は  $E_C > nE_{dec}$  の場合におこり、アノード分解は  $E_V < pE_{dec}$  の場合におこる。したがって、図 (a) の場合は半導体はカソードおよびアノード分解に対して安定で耐食的である。図 (b) は両分解反応で半導体腐食の可能性はある。図 (c) はカソード分解反応に対してのみ耐食的、図 (d) はアノード分解反応に対してのみ耐食的である。

図 25<sup>14)</sup> は、幾つかの化合物半導体のバンド端レベルと分解反応のフェルミ準位を示す。各半導体のカソードおよびアノード分解反応は次のとおりである。ZnO ( $ZnO + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Zn + H_2O$ ,  $ZnO + 2h^+ \rightarrow Zn^{2+} + 1/2O_2$ ),  $TiO_2$  ( $TiO_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow Ti + 2H_2O$ ,  $TiO_2 + 4h^+ \rightarrow Ti^{4+} + O_2$ ),  $Cu_2O$  ( $Cu_2O + 2H^+ + 2e^- \rightarrow 2Cu + H_2O$ ,  $Cu_2O + H_2O + 2h^+ \rightarrow 2CuO + 2H^+$ ),  $CdS$  ( $CdS + 2H^+ + 2e^- \rightarrow Cd + H_2S$ ,  $CdS + 2h^+$



光励起電子正孔対の再結合

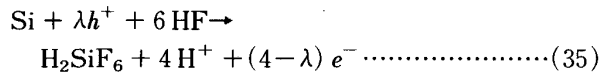
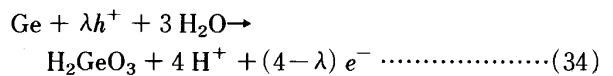
光励起電子正孔対の分離

図 26 半導体電極における光励起による電子正孔対の生成とその再結合および分離

$\rightarrow Cd^{2+} + S$ ),  $GaAs$  ( $GaAs + 3H^+ + 3e^- \rightarrow Ga + AsH_3$ ,  $GaAs + 3H_2O + 6h^+ \rightarrow Ga^{3+} + H_3AsO_3 + 3H^+$ ). この図からわかるように、pH 7 の水溶液中で、ZnO,  $TiO_2$  および CdS はカソード分解に対して耐食的であるが、アノード分解の腐食反応は起こる。また  $Cu_2O$  と GaAs では両分解反応が起こる可能性がある。

図 25 の結果は半導体表面の Helmholtz 層電位  $V_H$  が一定な場合を想定したもので、表面縮退がおこって、 $V_H$  が電極電位に依存して変化する場合には、表面でのバンド端レベル ( $E_C^S, E_V^S$ ) と分解反応のフェルミ準位 ( $nE_{dec}, pE_{dec}$ ) との相対関係が変化する。たとえば、図の結果から ZnO はカソード分解に耐食的と予想されるが、実際にはカソード分極を大きくすると、表面縮退域に入り、 $E_C^S > nE_{dec}$  が成立して、カソード分解反応が可能になる。

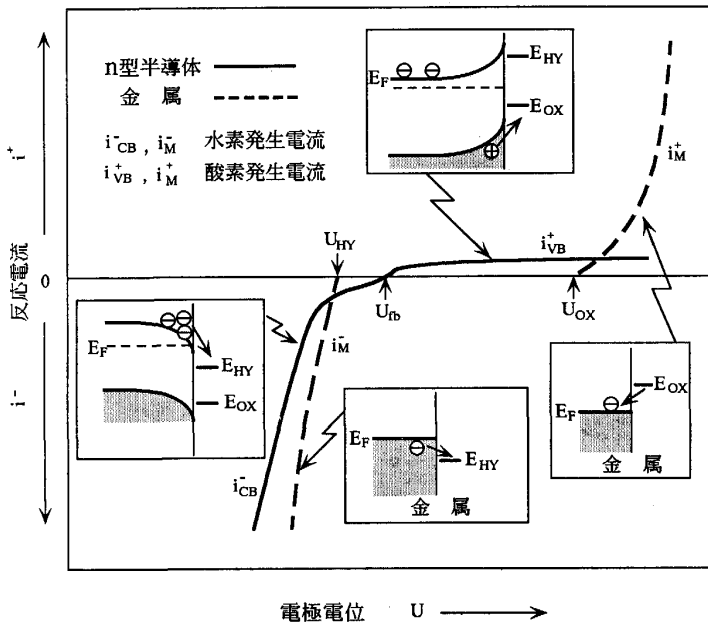
バンドギャップの小さい Ge や Si の場合 ( $E_g < 1$  eV). 電子と正孔の両者が関与する次のようなアノード溶解反応が進行する。



ここで係数  $\lambda$  は、Ge で  $\lambda = 2 \sim 4$ <sup>15)</sup>, Si で  $\lambda = 1 \sim 2$ <sup>16)</sup> である。

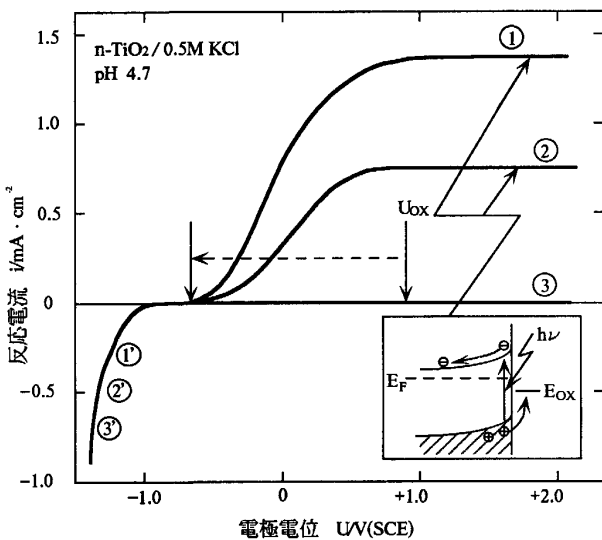
4.7 半導体の光電極反応

半導体がそのバンドギャップ  $E_g$  より大きいエネルギーをもつ光を吸収すると、図 26 のように、バンド間で電子が励起され、電子正孔対が生ずる。表面に欠乏層をもつ n 型半導体では、光励起電子は半導体内部へ移動し、逆に正孔は電極表面へ移動して反応に関与する。n 型半導体では、少数キャリアである正孔の関与する反応は事実上進行しないが、光励起によって表面の正孔濃度が増大すると、n 型半導体であるにもかかわらず、正孔の関与する反応が進行することになる。このように、



$U_{ox}$  = 酸素電極反応平衡電位  
 $U_{HY}$  = 水素電極 反応平衡電位  
 $U_{fb}$  = フラットバンド電位

図 27 n 型半導体および金属電極における水電解 ( $H_2O \rightarrow H_2 + 1/2O_2$ ) の電位-電流曲線



①, ②および③は酸素発生反応のアノード電流 ①', ②' および③' は水素発生反応のカソード電流 ①および②は光励起状態 (光強度比 ①:②:③ = 1:0.48:0) ③は暗状態 ①', ②' および③' についても同様

図 28 n 型  $TiO_2$  単結晶半導体電極の光励起酸素発生反応の電位-電流曲線<sup>17)</sup>

光で励起された半導体内の少数キャリアが関与する反応を光電極反応という。

すでに述べたとおり、少数キャリアのエネルギーレベルは電極電位に相当するレベルよりほぼバンドキャップ  $E_g$  だけ高いレベルにあるので、光励起反応はエネルギー的に利得がある。たとえば、n 型半導体の光励起により、酸素発生反応  $2H_2O + 4h^+ \rightarrow O_2 + 4H^+$  が正規の平衡電位より低い電位域 (熱力学的にみて酸素発生反応がおこらない電位域) でも進行する。

図 27 は、金属電極と n 型半導体電極での水電解の水

素発生反応および酸素発生反応の電位-電流曲線の模式図である。n 型半導体の少数キャリアである正孔の関与する酸素発生反応は正規の平衡電位  $E_{ox}$  より低いフラットバンド電位  $E_{fb}$  付近から進行し始めるが、光励起のない状態ではその反応電流  $i_{VB}^+$  は、少数キャリア正孔の拡散電流  $i_{diff}^+$  で支配されるため、極めて小さな値となる。光励起の場合には、図 28 の n 型  $TiO_2$  電極の測定結果<sup>17)</sup> にみられるように、正孔濃度の増加によって、酸素発生電流  $i_{CB}^+$  が増大する。また明らかに、n 型  $TiO_2$  電極での酸素発生開始電位は、酸素電極反応の平衡電位  $U_{ox}$  より 1.8 V 程度カソード側にずれており、これが光励起によるエネルギー利得に相当する。

p 型半導体の場合も同様に、少数キャリアである電子の関与する水素発生反応  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$  は、正規の平衡電位よりアノード側にずれた高い電位から開始される。したがって、光励起 n 型半導体電極と光励起 p 型半導体電極とで電池を組むと、図 29 に示すように、電源なしで光エネルギーによる水分解が可能となる。この図の模式的電位-電流曲線からわかるように、光励起によって酸素発生反応電位域が低電位側へ、水素発生反応電位域が高電位側へ移動し、両者が重なる電位域で光電池 (正極 p 型半導体, 負極 n 型半導体) の水分解反応が進行する。

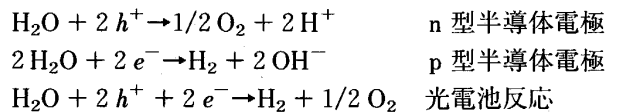


図 30 は、この光電池について、光照射のない状態での両極短絡前および短絡後、さらに光励起状態での電子エネルギーレベル模式図である。

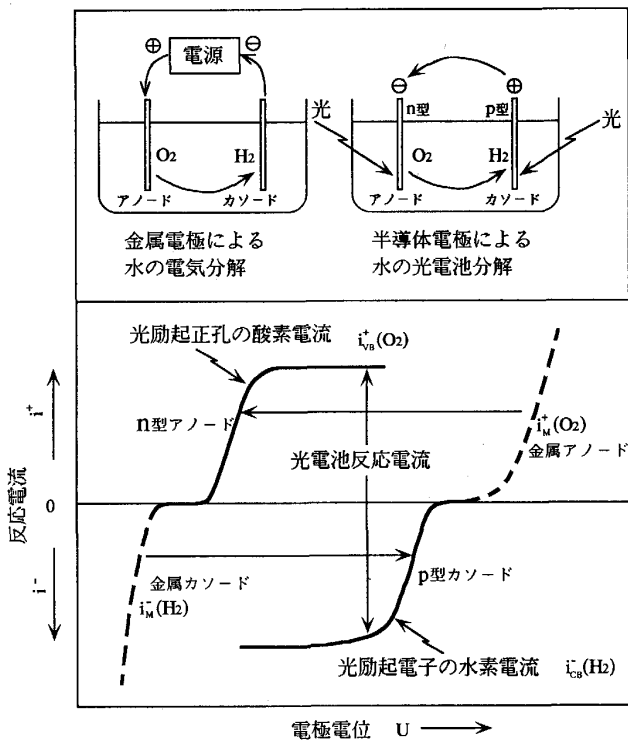


図 29 n 型半導体-p 型半導体電極対による水の光電池分解反応および金属電極対による水の電解反応の電位-電流曲線

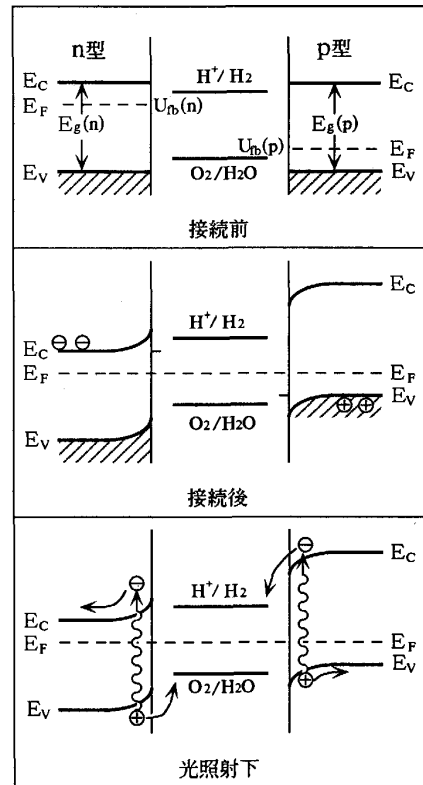


図 30 n 型半導体-p 型半導体電極対による水分解の光電池における電子レベル

5. 結 言

半導体電気化学の特徴は、反応に参与する電子や正孔のエネルギーレベルが半導体電極電位に相当するレベル(フェルミ準位)からずれた伝導バンドおよび価電バンドにあることである。この特徴は、光電池による水分解反応に顕著にあらわれている。

従来の電気化学は主として金属電極を対象としていたが、半導体電気化学が研究されるようになってから、電気化学の学問分野が拡大の方向に動き出しており、その考え方は生物電気化学へも大きな影響を及ぼすに至っている。本解説が読者のこの分野への理解を深めるのに役立つならば幸いである。

文 献

- 1) A. K. VLIJ: J. Electrochem. Soc., 117 (1970), p. 1730
- 2) J. N. SHIVE: 半導体工学 (1961), p. 219 [岩波書店]
- 3) F. A. KRÖGER: The Chemistry of Imperfect Crystals, Vol. 2 (1974), p. 460 [North-Holland Publ. Co., Amsterdam]
- 4) T. WATANABE and H. GERISCHER: J. Electroanal. Chem., 122 (1981), p. 227

- 5) R. A. MARCUS: J. Chem. Phys., 43 (1965), p. 679
- 6) F. LOHMAN: Z. Naturforsch., 22a (1967), p. 843
- 7) K. BOHNENKAMP and H. J. ENGELL: Z. Electrochem., 61 (1957), p. 1184
- 8) R. MEMMING: J. Electrochem. Soc., 116 (1969), p. 785
- 9) M. GLERIA and R. MEMMING: J. Electroanal. Chem., 65 (1975), p. 163
- 10) R. MEMMING: Electroanal. Chem., 11 (1979), p. 1
- 11) S. R. MORRISON: Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes (1980), p. 93 [Plenum Press, New York]
- 12) F. MÖLLERS and R. MEMMING: Ber Bunsenges, Phys. Chem., 76 (1972), p. 469
- 13) R. MEMMING and G. SCHWANDT: Electrochem. Acta, 13 (1968), p. 1299
- 14) H. GERISCHER: J. Vac. Sci. Technol., 15 (1978), p. 1422
- 15) H. GERISCHER and F. BECK: Z. Phys. Chem., N. F., 24 (1960), p. 378
- 16) M. MATSUMURA and S. R. MORRISON: J. Electroanal. Chem., 144 (1983), p. 113
- 17) 藤島 昭, 本多健一, 菊地真一: 工業化学雑誌, 72 (1969), p. 108