

界面と電流電圧特性

Interfaces and their I - V characteristics

児玉歩, 佐野亜希, 吉田ももこ, 小沼良雄*, 山下順三, 會川義寛

Ayumi KODAMA, Aki SANNO, Momoko YOSHIDA, Yoshio ONUMA*, Junzo YAMASHITA, Yoshihiro AIKAWA

(お茶の水女子大学, 新光電気工業基盤技術研究所*)

1. はじめに

我々が生活において使用している材料のうち, 石材や木材, 金属などは, その硬さや強度などの, 材料素材そのものに固有の3次元の性質を主に利用している. しかし紙や布などを考えると, これは始めから2次元性を前提とした材料であり, 例えば, 紙はその表面に塗着した色素などの画像パターンを利用しているのであり, 紙本体の素材の性質も重要であろうが, それは表面の支持体としての役割であり, 利用している主な機能は表面にある. 布も, これが隔てる人体と環境との間の物質やエネルギーの流れを制御する機能を利用している.

これと同様に, 電子材料においても, 抵抗体や絶縁体, 誘電体などの, 材料素材そのものが有する固有の電気的性質(導電率, 誘電率など)を利用する場合(3次元の利用)と, トランジスタや太陽電池などの, 材料の表面や界面の性質を利用する場合(2次元の利用)とがある.

高次の複雑な機能を系に実現させるには, それに相当する高次で複雑な構造が要求されるが, そのためには多くは複数の材料(相)を組み合わさなければならず, 相(一般には3次元)を組み合わせ互いに接触させればそこに必ず界面(2次元)が生ずる. したがって高次の機能が求められる系ほど, その機能に界面の果たす役割が大きくなる.

本稿では, 電子材料機能の基礎となる界面の電流電圧特性について解説する.

2. 相中の電子のエネルギー準位

(1) 原子の中の電子準位

原子(原子番号 z)は1つの原子核(電荷 ze)と z 個の電子 e とからなる. この電子はおよそ原子の大きさ Δx の内に閉じこめられているの

で Heisenberg の不確定性原理 $\Delta k \cdot \Delta x = 2\pi$ より波数 k は Δk の離散性を持ち, 波数 k の函数である電子のエネルギー $\varepsilon = \hbar^2 k^2 / 2m + V$ も同じく離散的な値を持つ(n は主量子数, 自然数をとる).

一電子原子は電子のエネルギー準位として

$$\varepsilon = -\varepsilon_R \frac{z^2}{n^2} \quad \varepsilon_R = \frac{me^4}{32\pi^2 \varepsilon_0^2 \hbar^2} \quad (1)$$

を持つ. このエネルギーは, 電子を原子から十分遠くに引き離して何もない所に(真空中に)持って行ったときの電子エネルギーを0としている. したがって(1)式が負の値を持つことは電子にとって真空中よりも原子の中にいる方が安定であることを意味している.

ところが, Pauli の排他原理により1つの電子準位には1つの電子しか入れないので(スピンを別に考慮すれば1電子軌道準位に2電子), この原子に電子を次々に詰めていけば, 電子はエネルギーの低い準位から順に上に詰まっていく. ただしここではまだ電子間のクーロン相互反発を考慮していないが, これを考慮に入れると電子のエネルギーは(1)式で表わされる以上に次第に高くなっていき, ついには電子が z 個入った所で次の電子が入る準位は真空準位よりも高くなる. ここに中性の原子が成立するのである.

この事情は分子においても同様である. したがって Fig. 1 の様なエネルギー準位図が得られる.

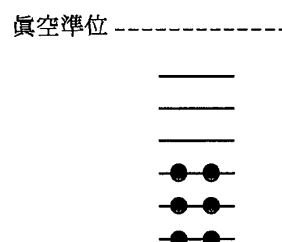


Fig. 1 Energy levels of electrons

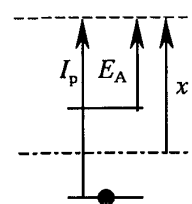


Fig. 2 Energy levels in solution

(2) 溶液の中の化学種の中の電子の準位

原子や分子、イオンなどの化学種が気相中ではなく溶液中に存在しても上記の事情は本質的には変わらない。ただこの場合は、化学種の周囲には常に溶媒分子が存在するので、その溶媒分子の分極配向などにより、化学種が陽イオンならば化学種中の電子エネルギーを上昇させ、陰イオンならば下降させる。この結果、気相中では存在の難しかった陰イオンが溶液中では存在可能となる。また電子が化学種の中のある準位に入れば、その化学種のすべての電子エネルギー準位は上昇し、逆にいけば下降するので、同じ電子軌道準位に入っているスピンの異なる2つの電子もその化学種からの出入りの際のエネルギーは異なることになる(この事情は気相でも同じであるが)。よって1つの準位に1つの電子を描く図もそれなりに意味がある。これを Fig. 2 に表わす。

ここで、この化学種から最も取り出しやすい電子を真空準位まで引き出すために必要なエネルギー I_p をイオン化エネルギー、逆に真空中の電子がこの化学種の中の最も安定している準位に入る際に放出するエネルギー E_A を電子親和力という。そしてこの I_p と E_A の平均値 $x = (I_p + E_A)/2$ を電気陰性度という、これを図では一点鎖線で表わしている。

(3) 金属

一般に2つの同種の原子が接近すると原子軌道の重なりが生じ、原子中の電子のエネルギー準位は元の準位の上下に分裂する。このとき、もし元の原子軌道に電子が1つづつしかなかったのであれば電子は元の準位よりエネルギーの低い準位(結合性準位)にすべて移動し安定する。2個の原子ではなく N 個の原子が集まった場合も事情は同じで、この場合準位は N 個に分裂し、エネルギー準位のうちエネルギーの低い準位から電子が満たされ、エネルギーの高い準位は空軌道となる。したがって下から $N/2$ 番目までのエネルギー準位が電子で満たされる(Fig. 3)。

1つの化学種のイオン化エネルギー I_p と電子

親和力 E_A の平均値を電気陰性度 x と言ったが、巨視的な数の電子を考える場合は、この電気陰性度の概念は仕事函数 x と言われる。エネルギー準位の全分裂幅は2原子が接近したときの分裂幅をほぼ保つので、原子数 N が大きいほど分裂した隣接準位間のエネルギー差は小さくなり、 N が1モル程度になると分裂エネルギー幅中をほとんど準位が埋め尽くすようになる。すなわち電子準位帯 band である。そのため I_p , E_A , x はほぼ同じ値を取り、バンドのほぼ中央と真空準位とのエネルギー差に等しい。真空準位の下 x の準位をフェルミ準位といい、そのエネルギーをフェルミエネルギー ϵ_F という。金属においてフェルミ準位は電子が存在する最も高いエネルギー準位である。

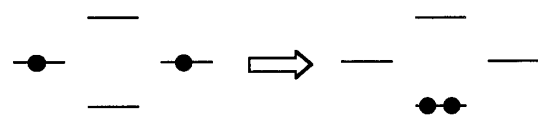


Fig. 3 Splitting of energy levels

(4) 半導体

金属では N 個に分裂したエネルギー準位の下から $N/2$ 番目の準位まで N 個の電子で埋まっていた。これは金属を作るもとの原子がそれぞれ1個の電子しか提供しなかったからである。もし2個づつ提供すれば、 N 個に分裂したエネルギー準位はその $2N$ 個の電子ですべて満たされる。これを絶縁体という。

原子が集まって固体になったとき、もとの準位は、電子が入っているかいないかにかかわらずすべて大なり小なり分裂して電子準位帯を形成している。そのうち電子が入っていない電子準位帯でエネルギーの一番低い帯を伝導帯 conduction band といい、電子が充満している準位帯でエネルギーが一番高い帯を価電子帯 valence band いう。

この伝導帯の下端と価電子帯の上端のエネルギーをそれぞれ ϵ_c , ϵ_v と表わすが、この ϵ_c は真空準位の下 E_A にあり、 ϵ_v は I_p だけ下にある。差 $E_g = \epsilon_c - \epsilon_v$ をバンドギャップという。したがってフェルミ準位はバンドギャップのほぼ中央にあり、ここでも $x = (I_p + E_A)/2$ が成り立つ。

価電子帯の電子が伝導帯まで励起されるに

はこの E_g のエネルギーが必要であるが、これが大きいと励起は無理で、絶縁体となる。小さいと熱励起が可能になって半導体（眞性半導体）となる。すなわち、励起して伝導帯にきた電子は自由電子 e^- として、電子が出て行ったあとの価電子帯の抜け穴には正孔 h^+ が、それぞれ電荷を運べる電荷担体として振る舞う。すなわち導電性が生じる。

眞性半導体のフェルミ準位は元の原子の電気陰性度 x の深さに対応し、原子の最低空準位が半導体の伝導帯に、最高被占準位が価電子帯に対応しているのので、フェルミ準位はバンドギャップの真ん中に位置する。このため熱励起されて生ずる自由電子と正孔の密度は等しくかつ小さい。

しかしこの眞性半導体や、さらには絶縁体に、その格子を構成する原子と化学的性質が似ているが、価電子数は元の原子（価電子数 z ）と1つだけ異なる様な原子（価電子数 $z \pm 1$ ）を元の格子原子と微量入れ換えると、微量不純物としてのこの置換原子は $z \pm 1$ の価電子のうち z 個は格子構成員として使わなければならないので、結局1個の電子が余る（価電子数 $z+1$ ）か足りない（価電子数 $z-1$ ）ことになる。価電子が余った場合はこれを伝導帯に放出して（ほかに放出するところがない）自由電子とする。したがってこの種の不純物をドナという。足りない場合はこれを価電子帯から奪って（ほかに奪うところがない）正孔を作る。これをアクセプタという。ドナを注入して自由電子による伝導性を与えた半導体を n 型半導体という。アクセプタを注入して正孔による伝導性を与えた半導体を p 型半導体という。 n 型半導体のフェルミ準位は伝導帯下端の直下に、 p 型半導体のフェルミ準位は価電子帯上端の直上にある。不純物の注入によりフェルミ準位がバンドギャップの中央から上下にシフトしたのである。

3. 界面の電位と平衡

(1) 金属／金属接触

仕事函数 x の異なる2種類の金属が接触す

ると、仕事函数 x の小さい、すなわちフェルミ準位が高い金属（卑金属）から、低い金属（貴金属）へと電子が移動する。電子を貰って負の電荷を表面に帯電した貴金属はその電位が下がる。電子のエネルギーは逆に上がる。電子を失って正に帯電した卑金属の電子のエネルギー準位は下がる。したがって貴金属のフェルミエネルギーは上昇し、卑金属のフェルミエネルギーは下降するので、やがて両者は一致し、そこで平衡状態となる。最初互いに異なっていた両金属のフェルミエネルギーは、接触して平衡になるに及んで一致したが、逆に、接触前は差がなかった電気エネルギーおよび電位は、両金属のフェルミエネルギーを一致させるため犠牲となって、界面において差が発生していることに注意しなければならない。その界面の電気エネルギー差の大きさは、両金属の仕事函数の差 Δx に等しい。したがって、平衡であるにもかかわらず界面には電位差が生じている。これを界面電位差という。

(2) 金属／溶液界面

溶液中のイオンはみな廻りを溶媒に囲まれ溶媒と固く結合している。すなわち溶媒和である。

溶液中に浸漬した金属板もその表面は溶媒に囲まれ、その第1層目は強い化学結合をしている。これもひとつの溶媒和である。

さて、イオンも金属板もともに表面は溶媒和とされていれば、この両者が直接接触することはない。どちらも必ず溶媒の衣を着けているので（特異吸着イオンはここでは除く）、両者の間にはいつも溶媒分子2層分が介在して隔てているからである。したがって金属／溶液界面において金属表面から溶媒分子2層分の厚さの空間には溶液中のイオンは入ることができない。溶液側の電荷担体はイオンでありこのイオンが溶液の伝導性を担っているのであるが、この金属表面の溶媒分子2層分の空間内にはその導電性は及ばない。すなわちこの層は電氣的に絶縁性である。金属側は電子伝導性、溶液側はイオン伝導性の間にあつ

て、絶縁性のこの層を Helmholtz 層という。この層の一方の面には電子が、もう一方の面にはイオンが自由に来ることができるので、Helmholtz 層は一種のコンデンサと考えることができる。溶液と金属との間に電圧を加えると、加えた外部電圧のほとんどすべてはこの Helmholtz 層に加わることになり、金属のフェルミエネルギーと、溶液内化学種の電子準位との相対関係が、加えた電圧の分だけずれることになる。

(3) 金属／半導体接触

金属／金属接触と同様仕事関数が小さい方から大きい方に電子が移動する。ここでは金属（仕事関数 x_M ）と n 型半導体（半導体の仕事関数 x_S ）の接触を考える。

まづ $x_M > x_S$ の場合から考えよう。両相を接触させると、n 型半導体の自由電子が、仕事関数の差にしたがって金属側へ移動し、その結果半導体と金属のフェルミ準位が一致する。すると半導体の界面附近には正電気を持ったドナイオンが空間電荷層として残り、金属表面には電子が蓄積帯電する。ドナイオンによる空間電荷層は、n 型半導体の電荷担体である自由電子が空乏したため生成した空間電荷層なので、これを空乏層という。この空乏層は n 型半導体の内部にある自由電子から見れば電気ポテンシャルエネルギーの高い部位であり、外に出る場合には一種の障壁 potential barrier となる。外部から加えた電圧はすべてこの空乏層に加わるので、この障壁の高さは加電圧により調節できる。しかし金属の電子から見れば障壁の高さは加電圧と関係なく一定である。ここに整流性の生ずる要因がある。

$x_M < x_S$ の場合は、金属の方が n 型半導体よりフェルミ準位が高いので、電子は金属から半導体へと移動してフェルミ準位が一致する。その結果、半導体側の電荷担体密度は増え、その表面は空乏層とは正反対の一種の金属状態となる。したがって一種の金属／金属接触となり、整流性は見られず、オームの法則が成り立つ。これをオーム接触という。このオーム接触は半導体に電極を付けるときに必要

なことで、仕事関数 x_M の小さな卑金属を電極として使うことにより、多くの半導体のオーム接触を取ることができる。

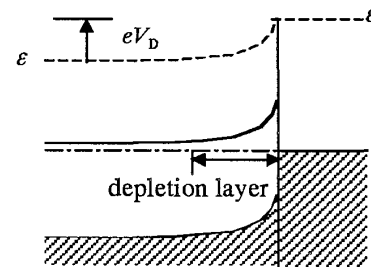


Fig. 4 Formation of depletion layer at semiconductor surface

(4) 半導体 pn 接合

n 型半導体のフェルミ準位は伝導帯のすぐ下に、p 型半導体のそれは価電子帯のすぐ上に位置する。したがって n 型半導体のフェルミ準位の方がエネルギーが高い。そこで pn 両相を接合させると、n 型半導体の自由電子は p 型半導体へ、p 型半導体の正孔は n 型半導体へと移動し、その結果、両相のフェルミ準位が一致して平衡となる。すなわちほぼバンドギャップに等しい大きさのエネルギー障壁が界面に形成される。

先程の半導体／金属接触の場合と異なり、pn 接合では界面の両相側ともに空乏層が形成される。

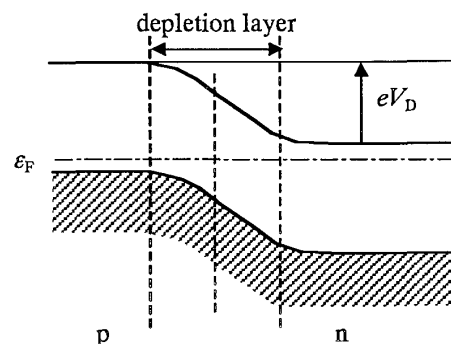


Fig. 5 Energy-band diagram of pn junction

(5) 半導体／溶液接触

電解質溶液は、そのイオン濃度が大きければ、十分な導電性を有し、金属と同様な導電体と考えられるので、半導体／溶液接触は半導体／金属接触と同様に考えることができる。すなわち半導体と溶液が接触すると半導体側

に空間電荷層が形成される。

半導体/溶液接触において半導体/金属接触と異なる点は、Helmholtz 層の存在である。外から加えた電圧は、この Helmholtz 層と半導体空乏層のどちらに加わるであろうか。これは、Helmholtz 層の電気容量 C_H と、半導体空乏層の電気容量 C_S とが直列につながっていることを意味するので、容量の小さな方に大きな電圧がかかることになる。容量の大きさは層の厚さに反比例するので、半導体空乏層容量 C_S の方が Helmholtz 層容量 C_H よりも圧倒的に小さい。したがって加えた電圧はすべて半導体空乏層に加わり、バンドの曲りを変化させるのに使用される。Helmholtz 層の電位降下は外部電圧によっては変化しない。

それでは Helmholtz 層での電位降下は何によって決められ、何によって変化させられるのであろうか。その答は、意外にこれまでの電子ではなく、陽子にある。すなわち陽子の電気化学ポテンシャルの平衡条件によって決められる。半導体表面は多くの陽子準位を持つ。化学種の持つ陽子準位は一般には pK で表わされるが、半導体表面の場合はこれを pH_{pzc} で表わしている。そして金属電子のフェルミエネルギーに相当するのが、溶液の pH である。ただし、電子のエネルギーの場合と異なり、陽子の pH は値が大きいくほど陽子のエネルギーが低い。

溶液の pH が丁度、半導体表面の pH_{pzc} と等しければ、半導体の表面電荷は 0 となる様に pH_{pzc} は定義されている。したがって $pH=pH_{pzc}$ のときは、Helmholtz 層に電位降下はない。 pH が pH_{pzc} よりも大きくなると、半導体表面は負に帯電し、したがって半導体側の電子エネルギーは高くなる。Helmholtz 層での電位降下 V_H は結局、

$$V_H = 59 \text{ mV} (pH_{pzc} - pH) \quad (2)$$

と表わされる ($T = 298\text{K}$)。 pH_{pzc} は物質ごとに固有の値を持ち、 TiO_2 の場合は $pH_{pzc} = 5.3$ である。

(6) 液体接合

液体と液体が接合すれば一般には相互に混

合して接合面が消失する (水と油の場合はここでは考えない)。したがって両液のあいだに液体の混合を防ぐものを置かなければならない。しかし電気的な接触は維持しなければならない。しかも両液の電位差が明確であらねばならない。この目的のために利用されるのが塩橋である。塩橋は両液の電位差を 0 に保ちつつ、液の混合を防いでいる。

4. 電流電圧特性

(1) Ohm の法則

化学種 i の易動度を μ_i とすると、電界 E をかけたときこの化学種 i は $v_i = \mu_i E$ の速度をもつ。化学種 i の流束密度 j_i はその濃度 c_i を用いて

$$j_i = c_i v_i$$

となるので、この化学種 i による電流密度 i_i は

$$i_i = z_i e j_i = z_i e c_i \mu_i E = \sigma_i E$$

となる。ここで σ_i は化学種 i による導電率である。

今 2 枚の電極板 (電極面積 S , 電極間距離 l) の両端の電位をそれぞれ φ_1 , φ_2 とすれば、この間を通過する電流 I は

$$I = \int i \cdot dS$$

であるから

$$I = \sigma E S = \sigma S (\varphi_2 - \varphi_1) / l = \sigma V / l = G V \quad (3)$$

電流 I は電圧 $V = \varphi_2 - \varphi_1$ に比例し、その比例定数である電気伝導度 G は $G = \sigma S / l$ となる。これを Ohm の法則という。

(2) 空間電荷制限電流 (金属/真空界面)

電界中に 1 個の電子だけがあるとしてその運動を考える場合は、電子間の相互反発や電子の電荷が電界に及ぼす影響を無視できた。また金属内の様に電子が多数あろうとも、格子陽イオンによって正負の電荷が打ち消し合っているので電子による電荷の影響は無視できる。しかし真空中などで電子密度が大きいくとその電子のもつ電荷の影響を考慮しなければならなくなる。

ここで平行平面の陰極と陽極に挟まれた真空管を考えよう (電極面積 S , 電極間距離 l)。この電極間に電圧 V をかけると、陰極から陽極に向かって熱電子による定常電流が真空中

を流れる。この電子の真空中の流れは、真空中に負の電荷が存在することを意味する。これは空間電荷 space charge そのものである。陰極から豊富に飛び出した電子は、陽極に惹かれて加速するが、ある程度加速すると電極間空間に負の空間電荷を形成する。このため陰極から出て来た新たな電子はこの先行の電子による負の空間電荷に邪魔されて加速されなくなる。その結果、定常電流が得られる。これを空間電荷制限電流 space charge limited current という。

空間電荷制限電流時には、陽極の正電荷 $Q = CV = \epsilon_0 S V / l$ と対になる負電荷はすべて空間電荷 $Q = \rho S l$ にて形成されているので、

$$\rho = \epsilon_0 V / l^2$$

となる。電子が電界より貰うエネルギーは eV 、得る運動エネルギーは $(1/2)mv^2$ なので、平均速度 v_m は到達速度 v の半分と見積もれば

$$v_m = (eV/2m)^{1/2}$$

したがって $I = \rho v_m S$ より

$$I = \epsilon_0 S (e/2m) V^{3/2} / l^2 \quad (4)$$

が求まる。これを Langmuir の式あるいは $3/2$ 乗の式という。

(3) Butler-Volmer の式 (金属/溶液界面)

金属/溶液界面には Helmholtz 層がある。したがって金属/溶液間を電子が移動するためには Helmholtz 層のエネルギー障壁を乗り越えなければならない。この障壁の対称性パラメータを移動係数 transfer coefficient α ($0 < \alpha < 1$) という。移動係数 α は多くの場合加えた電圧に依存しない。すると電流は

$$I = I_0 [\exp(\alpha e(V-V_0)/kT) - \exp((1-\alpha)e(V-V_0)/kT)] \quad (5)$$

となる。ここで I_0 は交換電流である。これを Butler-Volmer の式という。

(4) 半導体/金属界面

半導体と金属を接触させたとき流れる電流は、半導体と金属のどちらの仕事関数が大きいかによって整流性あるいは Ohm 性のいづれかを示す。ここでは整流性の接触の場合を述べよう。

先の Butler-Volmer の式を誘導する際に移動係数 α を用いた。これは電荷担体のエネルギー

障壁の非対称性を示す指標であった。半導体/金属界面においては障壁は半導体空乏層にのみ作られるのでその非対称性 α は 1 と考えてよい。この障壁を Schottky 障壁という。したがって(5)式に $\alpha=1$ を代入すれば

$$I = I_0 [\exp(eV/kT) - 1] \quad (6)$$

となる。

(5) pn 接合

pn 接合におけるエネルギー障壁も、Schottky 障壁と同じく完全非対称 $\alpha=1$ である。したがって先と同じく

$$I = I_0 [\exp(eV/kT) - 1] \quad (7)$$

が得られる。これを Schockley の式という。

$V > 0$ のときは電流は電圧 V とともに指数函数的に増大する。これを順方向という。逆に $V < 0$ のときは電流は殆ど流れない。わづかに I_0 が流れるだけである。これを逆方向という。すなわち整流特性である。

5. おわりに

かなり粗雑な原稿になってしまった。慚愧に耐えない。

〈参考文献〉

- 1) A. J. Bard: *Electrochemical Methods*, John Wiley & Sons, 1980.
- 2) S. M. Sze, *Physics of Semiconductor Devices*, John Wiley & Sons, 1981.
- 3) W. Schottky, *Z. Phys.*, **118**, 539 (1942).
- 4) S. R. Morrison, *Electrochemistry at Semiconductor and Oxidized Metal Electrodes*, Plenum, 1980.