

問題 20. 半導体

気体や液体として存在する分子においては、構成原子の原子軌道が重なり合うことで分子軌道が形成される。これに対して、固体は事実上無限個の原子で構成されるため、固体の電子状態においては、非常に多くの原子軌道が重なり合っている。これにより、近いエネルギー準位を持つ多数の分子軌道が形成される。準位の間隔は非常に狭いので、これら多数の分子軌道をまとめ、1つの連続的なエネルギーバンドとして表すと実用上便利である。絶縁体は、電子で完全に占有された価電子帯 (valence band, VB) と、電子が入っていない伝導帯 (conduction band, CB) の間に大きなエネルギーギャップを持つ (図 1)。

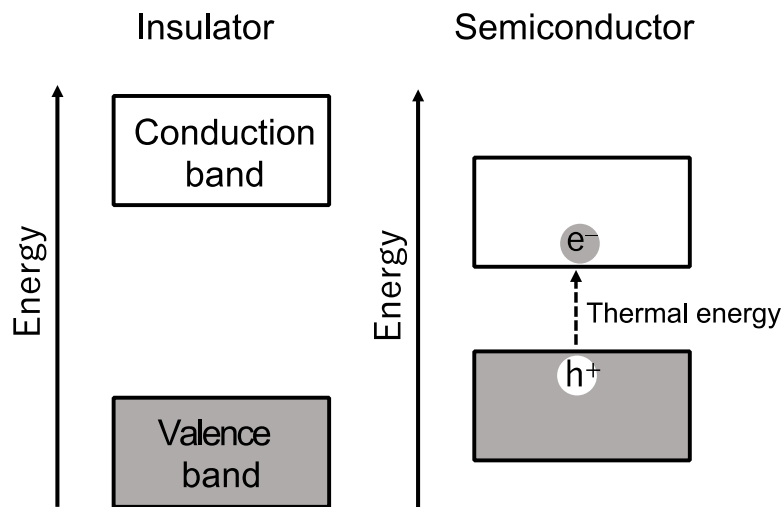


図 1. 固体物質におけるバンド構造の模式図。

(訳注) insulator: 絶縁体 semiconductor: 半導体 energy: エネルギー conduction band: 伝導帯 valence band: 価電子帯 thermal energy: 熱エネルギー

絶縁体においては、電子は価電子帯に束縛されている。対照的に、半導体においては、価電子帯と伝導帯のエネルギーギャップが比較的小さいため、価電子帯に存在する電子 (e^-) の一部が熱エネルギーにより伝導帯に遷移する。この電子遷移により、価電子帯には電子の抜けた穴、すなわち空孔が形成される。空孔は通常 h^+ と表され、正の電荷を持った粒子のように振舞う。このようにして生じる電子と正孔は動くことができるため、半導体は電気伝導性を持つことになる。

1. 金属は伝導体であり、低温でも電気伝導性を示す。図 1 を参考に、金属のバンド構造を図示せよ。

半導体は真性半導体と不純物半導体に分類される。真性半導体は純物質で構成されており、熱エネルギーやその他の要因により同数の電子と正孔が生成される。真性半導体の電気伝導性はそれほど高くない。一方、不純物半導体には n 型と p 型の 2 種類あり、一般に真性半

導体よりも高い電気伝導性を持つ。n型、p型半導体においては、それぞれ少量の電子、正孔が純物質に加えられて（ドーピングされている）。例えば、典型的な真性半導体である Si に少量の P をドーピングすると、電子が加えられることになる（図2）。これにより、P をドーピングした Si は n 型半導体の性質を示す。

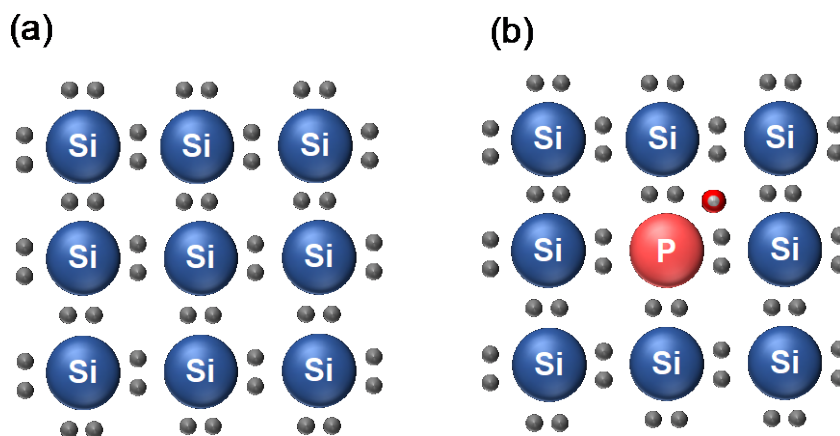


図 2. (a) 純粋な Si と (b) P をドーピングした Si の電子状態の模式図。

2. 以下に挙げる元素のうち、Siに加えたとき p 型半導体としての性質を示すと考えられるものを選べ。

Ga, Ge, As, B

TiO₂ は代表的な酸化物半導体であり、光エネルギーを駆動力として室温で水分解反応を進行させることができる。水分解反応は水から H₂ を生成するため、近未来の再生可能エネルギー源として有望視されている。TiO₂ のような光触媒の開発が始まったきっかけの一つとして、ある現象の発見が挙げられる。水の電気分解は、(1)電圧をかけることで水分解反応が進行するものである。一方、(2)TiO₂ 電極と白金電極を図 3 のように配置し、TiO₂ 側に光を照射すると、酸素と水素がそれぞれ別々の電極から生成する。この現象は本多・藤嶋効果と呼ばれ、1972 年に発見された。TiO₂ に光を照射することで生じた電子と正孔が、それぞれ水の還元と酸化を引き起こすのである。

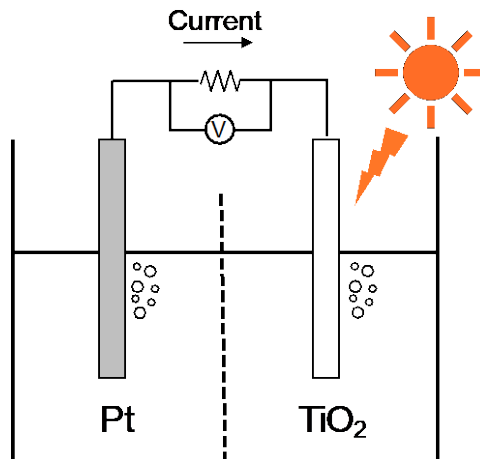


図 3. 光電気化学的水分解反応の模式図。

(訳注) current: 電流

- 3-1. TiO_2 を水素気流下で熱処理すると、n 型半導体としての性質を示すようになる。この現象が起きる理由を説明せよ。
- 3-2. 下線部(1)について、熱力学的に水の電気分解が起こる電圧はいくらか、計算せよ。水分解反応の標準ギブズエネルギー変化は 237 kJ mol^{-1} である。

3-3. 下線部(2)について、 TiO_2 電極における気体生成反応を表す半反応式を、正孔 (h^+) を含んだ形で書け。なお、 TiO_2 に光を照射すると、図 3 に示す方向に電流が流れる。

3-4. 太陽光に含まれる光子のうち、 TiO_2 表面での水分解反応に利用できるものは数にして最大何%か。最も近いものを以下から選べ。 TiO_2 のバンドギャップ (価電子帯上端と伝導帯下端のエネルギーギャップ) は 3.0 eV である。図 4 は太陽光のスペクトルである。光子数の計算においては、300 nm より短波長または 800 nm より長波長の太陽光は考慮しないこととする。

(a) <1.0 % (b) 1–10 % (c) 10–20 % (d) 20–30 %

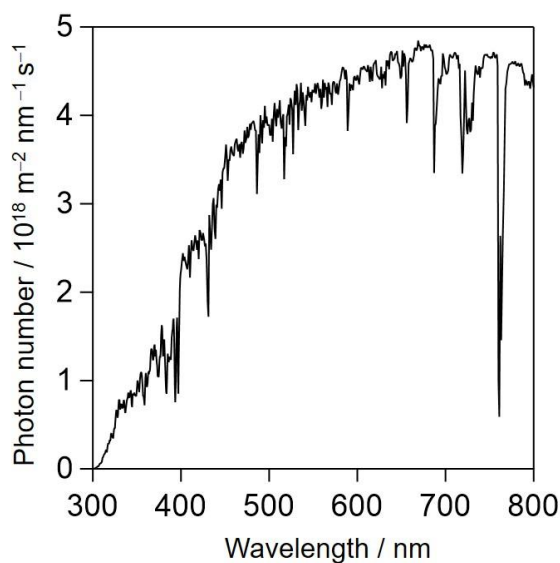


図 4. 太陽光における波長と光子数の関係。

(訳注) photon number: 光子数 wavelength: 波長

3-5. 照射された光子の数に対する、水分解反応に使われたキャリア (電子または正孔) の数の割合を量子効率という。 TiO_2 に 1.00 W、波長 350 nm の光を 100 秒間照射したところ、 $5.00 \mu\text{mol}$ の水素が生成した。量子効率を計算し、%で答えよ。