

化学Ⅱ

2013年10月～2014年2月

水曜日1時間目121M講義室

第4回 10月18日(10月30日の補講)

5.7 格子欠陥 5.8 半導体

担当教員:福井大学大学院工学研究科生物応用化学専攻

教授 前田史郎

E-mail: smaeda@u-fukui.ac.jp

URL: <http://acbio2.acbio.u-fukui.ac.jp/phychem/maeda/kougi>

教科書:乾ら,「化学,物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

化学Ⅰの内容に引き続き,以下項目を講義し,第8回目に中間テスト,第16回目に期末テストを実施する。

担当教員:前田史郎

第1回 単位格子,金属結晶

第2回 金属結晶(続き),共有結晶

第3回 イオン結晶,分子結晶

第4回 格子欠陥,半導体

第5回 気体(気体分子運動論,気体の液化),液体,固体—気体平衡と状態変化

第6回 自由エネルギー,エンタルピーおよびエントロピー

第7回 溶液(非電解質溶液,電解質溶液)

第8回 中間テスト

担当教員:久田研次

第9回 化学平衡(1)—平衡状態—

第10回 化学平衡(2)—酸と塩基—

第11回 酸化と還元(1)—可逆電池と可逆電極—

第12回 酸化と還元(2)—電池の起電力と平衡定数—

第13回 化学反応(1)—化学反応の種類—

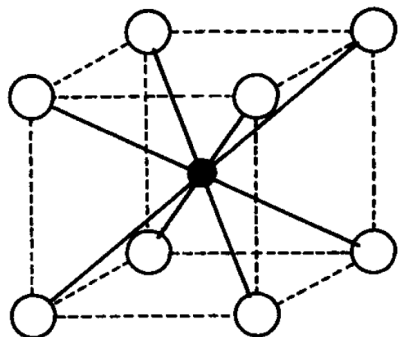
第14回 化学反応(2)—反応速度と温度—

第15回 化学反応(3)—連鎖反応—

第16回 期末テスト

10月16日

(1)[章末問題8]8配位の塩化セシウム型結晶構造における,陽イオンと陰イオンの最小半径比が0.732であることを説明しなさい。

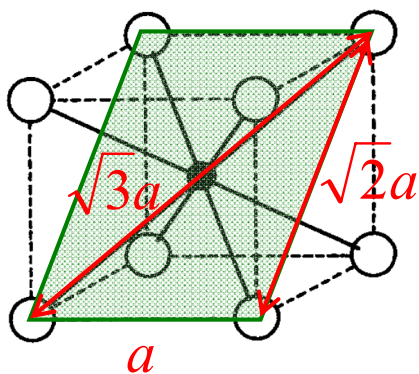


塩化セシウム(CsCl)型

CsとClはそれぞれ8配位をとり,単純立方格子を形成する.

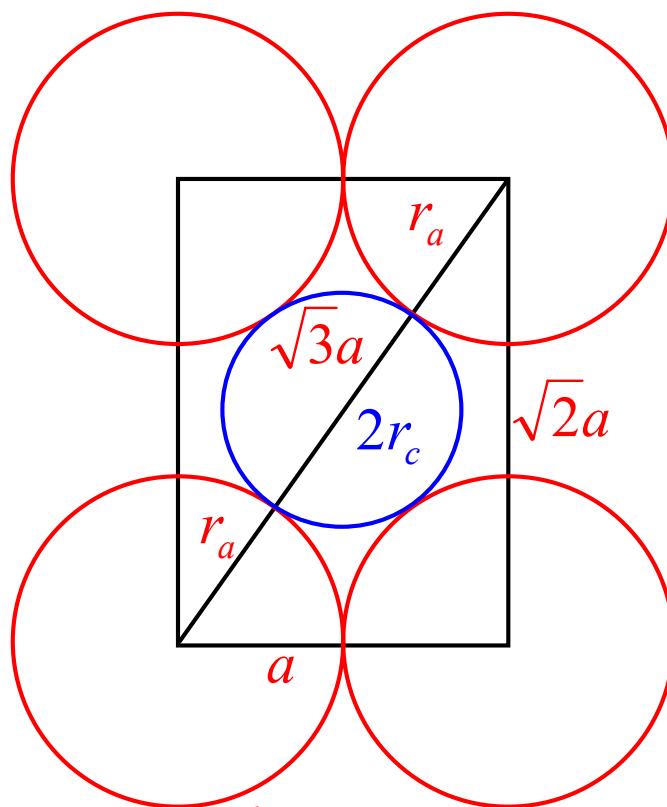
●:Cs(8配位) ○:Cl(8配位)

3



同じ原子7個から構成される体心立方格子ではなく,8個のアニオンと1個のカチオンから構成される塩化セシウム型構造である。

緑色で網掛けした部分の拡大図を右に示す。 r_a はアニオン半径, r_c はカチオン半径, a は格子定数である。



$$\begin{cases} 2r_a = a \\ 2r_a + 2r_c = \sqrt{3}a \end{cases}$$

$$\begin{cases} 2r_a = a & \text{①} \\ 2r_a + 2r_c = \sqrt{3}a & \text{②} \end{cases}$$

①を②に代入する。

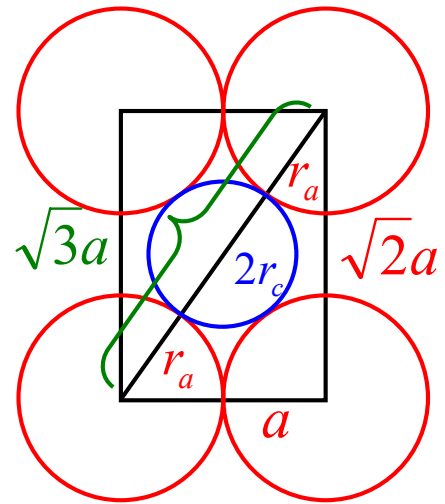
$$a + 2r_c = \sqrt{3}a$$

$$2r_c = (\sqrt{3} - 1)a$$

$$\therefore \frac{r_c}{r_a} = \frac{2(\sqrt{3} - 1)a}{a \cdot 2}$$

$$= \sqrt{3} - 1$$

$$= 0.732$$

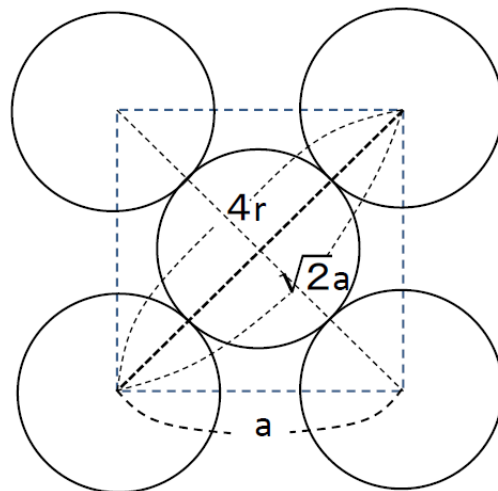


塩化セシウム型構造の
格子定数と原子半径の
関係

10月16日

(2)章末問題[6]金属銅は面心立方型の構造をとっている。銅原子を球とみなして、その金属結合半径を求めよ。銅の密度を 8.93g/cm^3 とする。(銅の原子量は63.6である)。

銅原子の金属結合半径を r 、
格子定数を a 、密度を d 、原子
量(モル原子質量)を M 、
アボガドロ数を N とする。
面心立方型構造なので、単位
格子の中に4個の原子を含む。
また、半径 r と格子定数 a の関
係は右図のようである。



③面心立方格子の a (格子定数)と r (原子半径)の関係

$$4r = \sqrt{2}a$$

半径 r と格子定数 a の関係は $4r = \sqrt{2}a$ である。

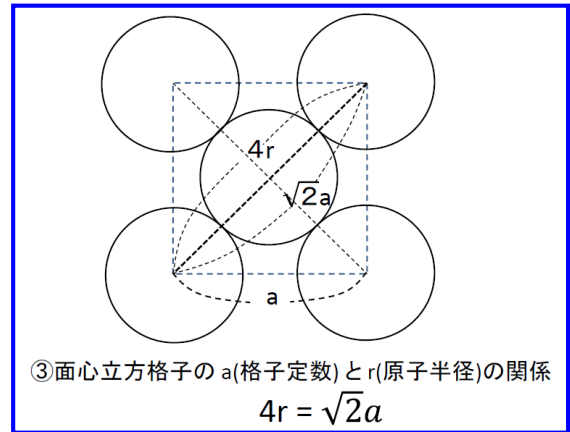
単位格子の質量 $m = a^3 d$

原子1個の質量 $m_{Cu} = \frac{M}{N}$

$$a^3 d = \frac{M}{N} \times 4$$

$$\left(\frac{4}{\sqrt{2}}r\right)^3 d = \frac{4M}{N}$$

$$\begin{aligned} r^3 &= \frac{4M}{dN} \times \frac{2\sqrt{2}}{4^3} \\ &= \frac{2\sqrt{2}M}{4^2 dN} \\ &= \frac{2 \times \sqrt{2} \times 63.6}{16 \times 8.93 \times 6.02 \times 10^{23}} \\ &= 2.09 \times 10^{-23} \end{aligned}$$



$$\begin{aligned} r &= \sqrt[3]{2.09 \times 10^{-23}} \\ &= 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm} \\ &= 0.128 \text{ nm} \end{aligned}$$

表1. 半径比と配位数

TABLE I RADIUS RATIOS AND COÖRDINATION NUMBERS		
Polyhedron	Coördination number	Minimum radius ratio
Tetrahedron	4	$\frac{\sqrt{3}}{\sqrt{2}} - 1 = 0.225$
Octahedron	6	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$
Cube	8	$\sqrt{3} - 1 = 0.732$

Linus Pauling, "The Principles Determining the Structure of Complex Ionic Crystals", *J. Am. Chem. Soc.*, 1929, **51**, 1010-1026. (アメリカ化学会誌)

5.7 格子欠陥

理想的な結晶では、格子点がすべて規則正しくイオン、原子、分子によって占められている。しかし、実在の結晶では、格子点が空孔であるか、不純物で占められている。結晶における、不規則性を格子欠陥という。

化学量論的欠陥：組成が化学式の組成に等しい結晶での欠陥

非化学量論的欠陥：組成が化学式の整数値に一致しない場合

5.7.1 化学量論的欠陥

ショットキー欠陥とフレンケル欠陥の2つの型がある。

ショットキー欠陥

結晶格子から、化学組成に等しい割合で陽イオンと陰イオンが失われた場合。

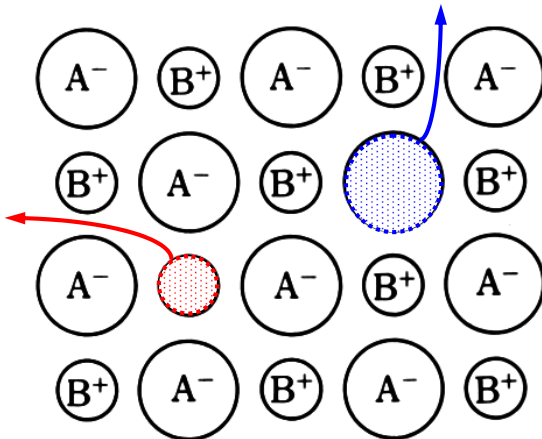


図 5-17 Schottky 欠陥

フレンケル欠陥

イオンが正しい格子点にとどまらず、イオン間に位置して、格子点が空孔になったもの。

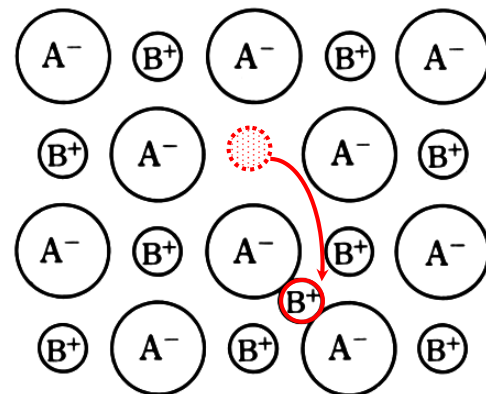


図 5-18 Frenkel 欠陥



Walter Schottky, Germany
1886-1976



Yakov I. Frenkel, Russia
1894-1952

http://www.tf.uni-kiel.de/matwis/amat/def_en/index.html

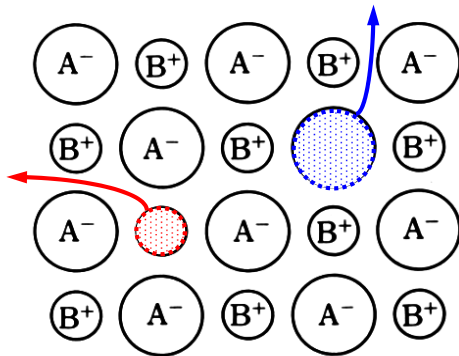


図 5・17 Schottky 欠陥

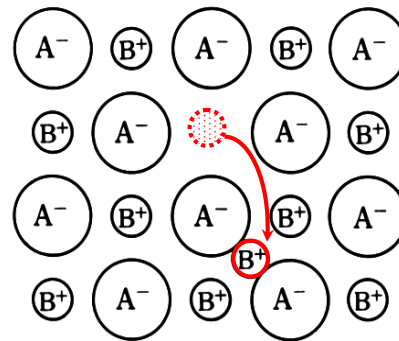


図 5・18 Frenkel 欠陥

ふつうは、アニオンの方がカチオンよりもイオン半径が大きい。そのため、フレンケル欠陥は、小さなカチオンが大きなアニオンの間隙に入り込んでいるイオン結晶で良く見られる。

化学量論的欠陥を含む結晶では、イオンが動きやすく、プラスまたはマイナスの空孔が移動することになるので、電気伝導性が生じる。

5.7.2 非化学量論的欠陥

化学組成が原子の一定の整数比で表されない非化学量論的欠陥を持つ結晶には、 $\text{MnO}_{1.05}$ 、 $\text{TiO}_x(0.85 < x < 1.18)$ などがある。

金属過剰型格子欠陥と金属不足型格子欠陥の2つの型がある。

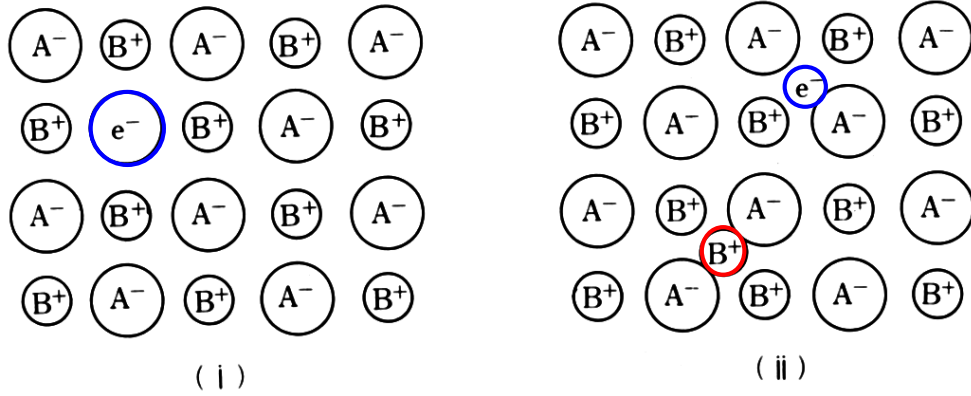


図5・19 金属過剰型の格子欠陥

(i) A^- の代わりに e^- が入る, (ii) B^+ と e^- が間隙に入る, 場合に生じる。
 e^- が自由電子となって結晶中を動き回るので電気伝導性が増す。

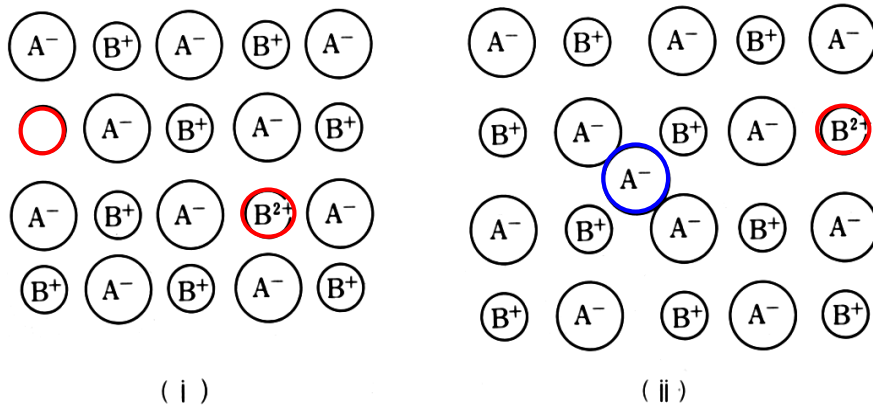


図5・20 金属不足型の格子欠陥

(i) B^+ が欠けて対応する数の B^+ が B^{2+} になる, (ii) A^- が間隙に入り, 対応する数の B^+ が B^{2+} になる場合に起こる。しかし, 一般に A^- は大きいので(ii)の場合は知られていない。

(i)の例: FeO Feは2価にも3価にもなりうる。 Fe^{2+} が欠けると, その正電荷を補うに必要な Fe^{3+} を生じるので, 組成は $\text{Fe}_{0.95}\text{O}$ となっている。

格子欠陥と電気伝導性

格子欠陥があると、絶縁体であったイオン結晶が電気伝導性を示すようになる。プラスあるいはマイナスの空孔、または自由電子が移動することによって電気伝導が生じる。したがって、温度が上昇すると、空孔や電子(キャリア)が動きやすくなって電気伝導性が増す。

金属: 温度が上がると、格子振動が激しくなりキャリアが動きにくくなって電気伝導性が減少する。

半導体: 温度が上がるとキャリアが動きやすくなって電気伝導性が増加する。

5.8 半導体

導体とは電気を良く通す物質(銅やアルミニウム)、絶縁体とはほとんど電気を通さない物質(ゴムやセラミック)をいう。そして半導体とは、電気抵抗が導体と絶縁体の中間の物質をいう。温度が上がった場合、電気抵抗は金属では増すが、半導体では減る。半導体には真性半導体と不純物半導体がある。真性半導体とは純粋なものが半導体である物質であり、不純物半導体とは微量の不純物を含むものが半導体である物質である。

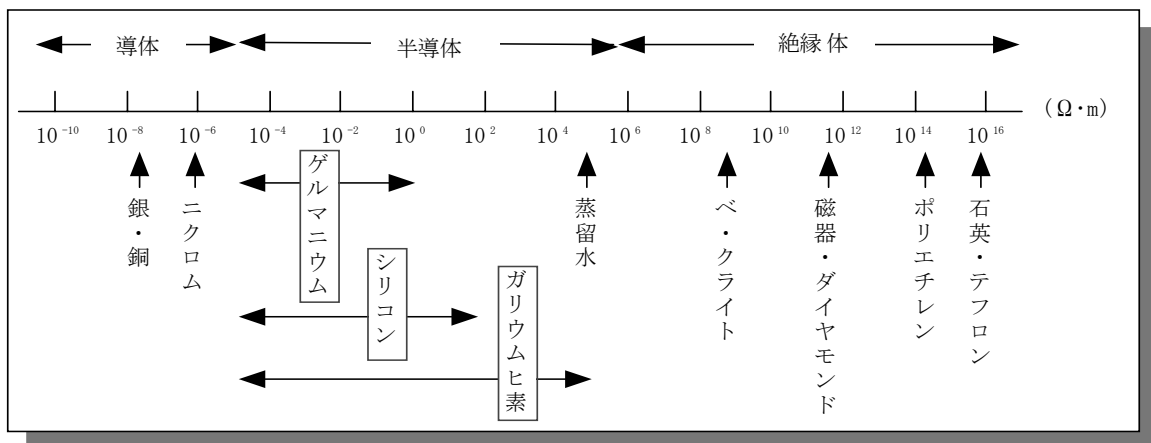


図2-1 物質の抵抗率

Full Paper

High-Performance Photoelastic Modulator for Polarization Modulation Spectrometer

Shiro Maeda,

Kazuhiro Nakae,
and Yohji Shindo

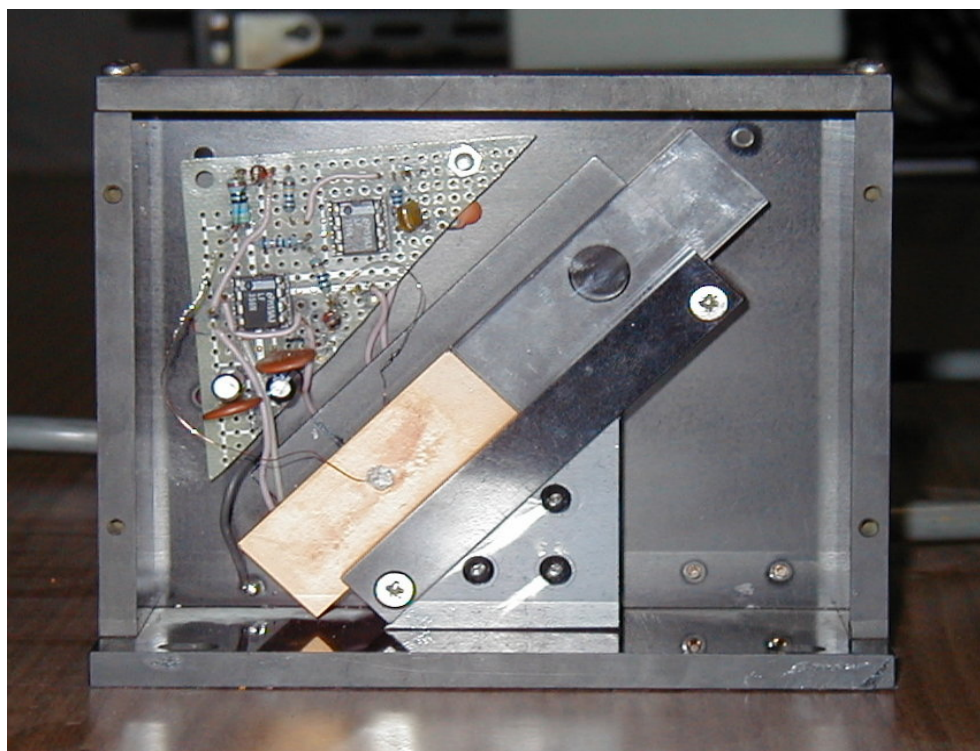
Department of Applied Chemistry
and Biotechnology, Faculty
of Engineering, Fukui University,
Fukui, Japan

ABSTRACT A high-performance photoelastic modulator (PEM) has been built. It consists of a home-made PEM head and a home-built PEM driver that is based on the principle of the phase-locked loop (PLL) (PLL PEM driver). It was installed in our new type circular dichroism (CD) spectrometer for visible light region and its performance was evaluated. With the phase angle being set exactly to zero, the PEM is found to be about eight times more efficient than commercially available one. The efficiency of PEM depends not only on the efficiency of PEM driver but also on the quality of PEM head. The latter can be estimated from admittance-parameter measurements without installing it into a spectrometer. With substituting the PLL PEM driver for a conventional one, the PEM drive voltage can be reduced from one-half to one-third and the baseline shift for air blank that is a measure of the total performance of polarization modulation spectrometers becomes quite small.

KEYWORDS PEM, phase-locked loop, photoelastic modulator, photoelastic modulator driver, polarization modulation spectroscopy, residual birefringence

偏光変調分光計用高性能偏光変調素子

Enantiomer (2002) 7,175-183.



光弾性偏光変調素子(Photoelastic Modulator; PEM)
水晶(SiO₂の単結晶)と石英ガラスから構成されている。
写真の石英ガラスは武生にある信越石英(株)提供。

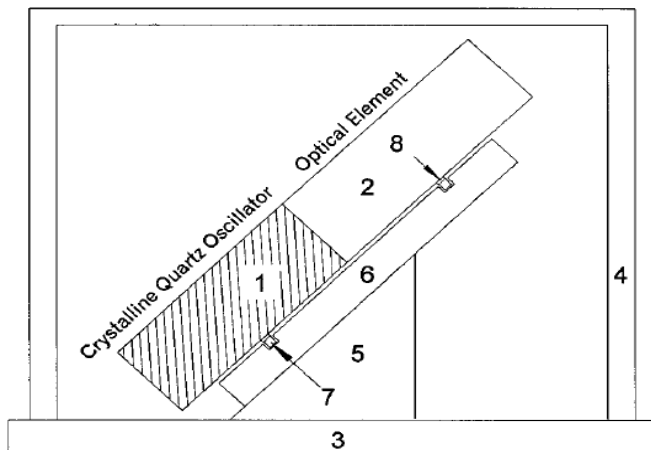


FIGURE 1 Improved method of installing the PEM on the stage of the PEM housing. The orientation of a PEM head is different from that in Figure 5 of reference 5. In this method it is tilted 45° from a horizontal position, although the method of supporting the PEM head and its housing are the same. Materials of the components of PEM head and its housing are the following: (1) synthetic crystalline quartz; (2) silica glass; (3 and 4) phenol resin plates; (5) aluminum block; (6) epoxy resin block; (7) silica glass bar; (8) silicone rubber sheet.

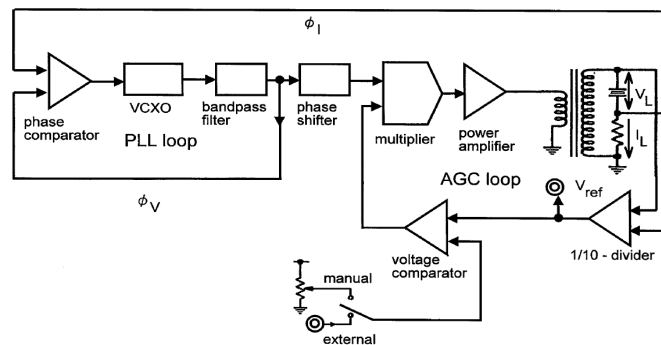


FIGURE 2 Block diagram of the present PEM driver.



Jpn. J. Appl. Phys. Vol. 42 (2003) pp. 4546–4551
 Part 1, No. 7A, July 2003
 ©2003 The Japan Society of Applied Physics

Evaluation of the Performance of Photoelastic Modulator by Admittance Parameter Measurements

Shiro MAEDA, Kazuhiro NAKAE and Yohji SHINDO

Department of Applied Chemistry and Biotechnology, Faculty of Engineering, Fukui University, 3-9-1 Bunkyo, Fukui 910-8507, Japan

(Received September 30, 2002; revised manuscript received February 8, 2003; accepted for publication February 21, 2003)

An automatic system for admittance measurements has been built to evaluate the performance of a photoelastic modulator (PEM). It consists of an LCR meter, a frequency synthesizer, and a personal computer. With this system, the resonance frequency, the frequency dependence of an absolute value of impedance $|Z|$, and the phase angle θ of the PEM are measured automatically with a 0.1 Hz step. The value of $|Z|$ at $\theta = 0$ is the resistance R of the equivalent electric circuit of the PEM. The quality factor Q is evaluated from the frequency dependence of admittance parameters. A PEM with a small value of R and high value of Q is found to be efficient and have a small residual birefringence in optical measurements. It is known that the residual birefringence of the PEM brings about errors and artifacts in polarization modulation instruments such as the modern circular dichroism spectrometer. Thus, it is worthwhile to estimate the performance of the PEM from admittance parameter measurements without installing the PEM into a spectrometer. [DOI: 10.1143/JJAP.42.4546]

KEYWORDS: photoelastic modulator, PEM, admittance, residual birefringence, polarization modulation spectrometer

アドミタンス測定による偏光変調素子の性能評価

応用物理学会欧文誌 *Jpn. J. Appl. Phys.* (2003) 7A, 4546-4551.

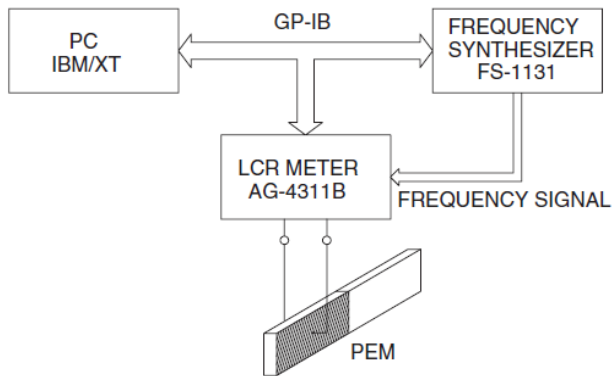


Fig. 1. Block diagram of the apparatus for admittance parameter measurements of the PEM.

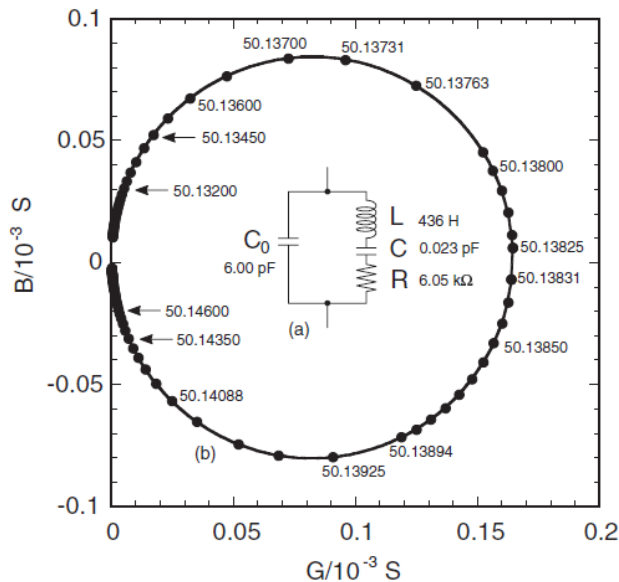


Fig. 2. (a) Equivalent electric scheme for the PEM head. (b) Electrical admittance of the PEM head.

$$\begin{aligned}
 B/G &= (1 - d\omega/\omega_0)Q - (1 + d\omega/\omega_0)Q = -2Q(d\omega/\omega_0) \\
 &= -2Q(\omega - \omega_0)/\omega_0 = -(2Q/\omega_0)\omega + 2Q.
 \end{aligned}$$

(29)

The B/G plotted against frequency ω near the resonance frequency ω_0 becomes a linear function with respect to frequency. Then, we can calculate the value of Q by solving the slope of this linear function.

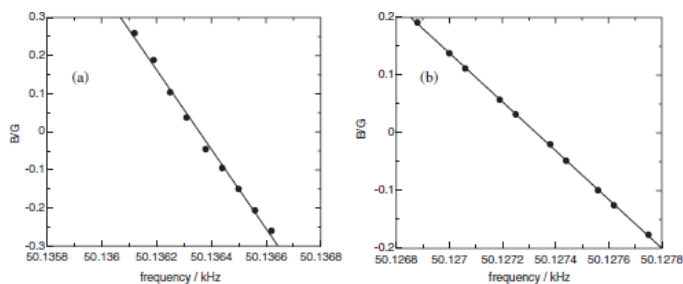


Fig. 6. The B/G plotted against frequency ω near the resonance frequency ω_0 for (a) PEM head A and (b) PEM head B. The solid lines are those which are fitted to the experimental values according to eq. (19).

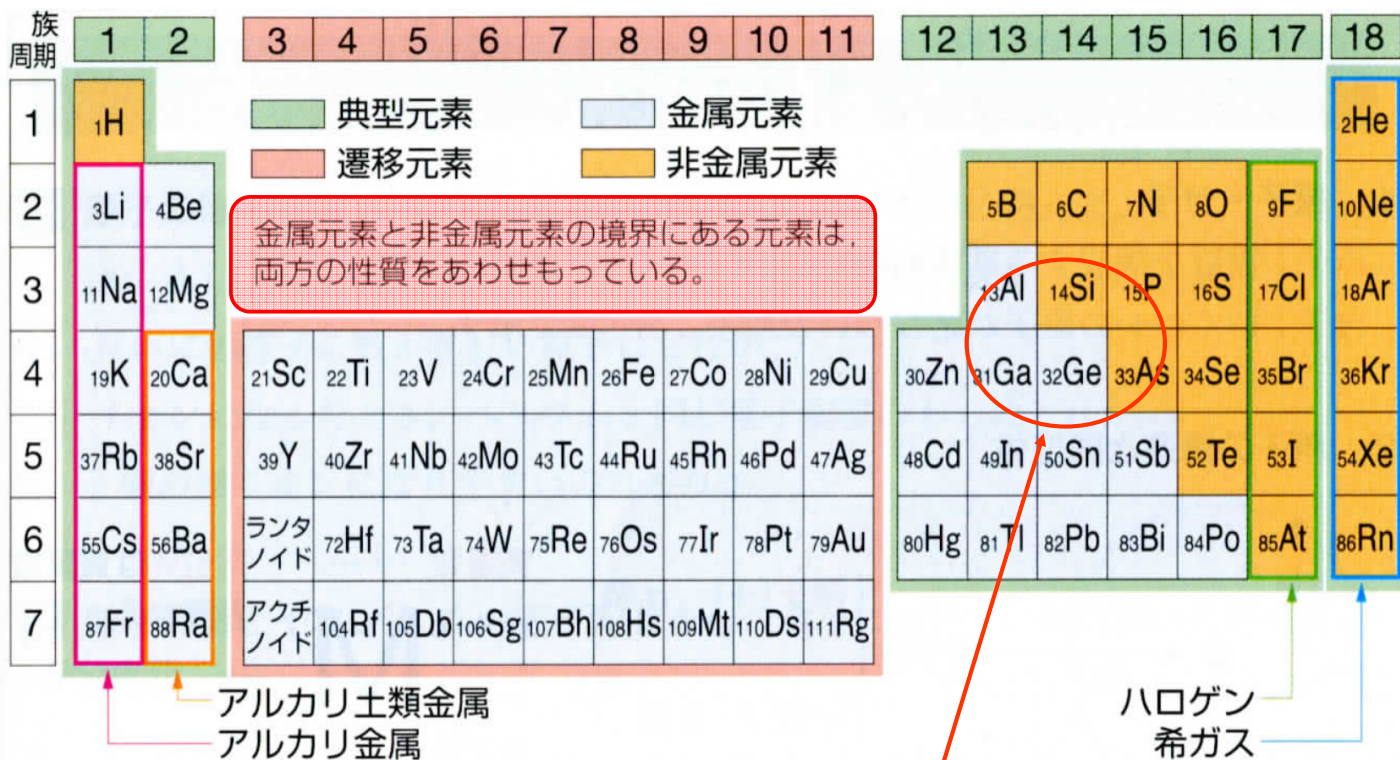


図 35 元素の周期表

半導体となる元素

半導体になる物質は？

- シリコン(Si)やゲルマニウム(Ge)などの第IV族の元素半導体
- 第III族のガリウム(Ga)と第V族のヒ素(As)が同じ割合で結晶化した化合物半導体

I	II	III	IV	V	VI	VII	VIII
H							He
Li	Be	B	C	N	O	F	Ne
Na	Mg	Al	Si	P	S	Cl	Ar
K	Ca	Ga	Ge	As	Se	Br	Kr

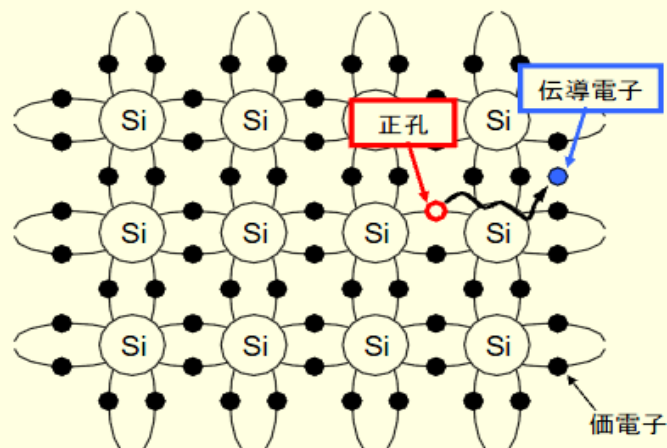
元素の周期律表

11

V族およびIII族は、現在の周期表では、15族と13族と呼ばれている。

真性半導体とキャリア

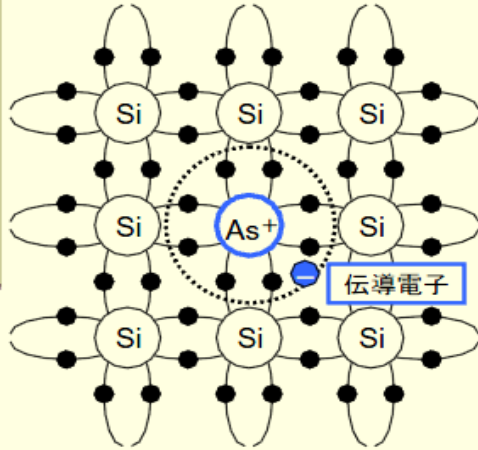
- 熱エネルギーによりごく一部の価電子が励起され、移動できる**正孔**と**伝導電子**が同数発生する。
- ただし室温では $10^{10}/\text{cm}^3$ 程度と数少ないため抵抗率が高い



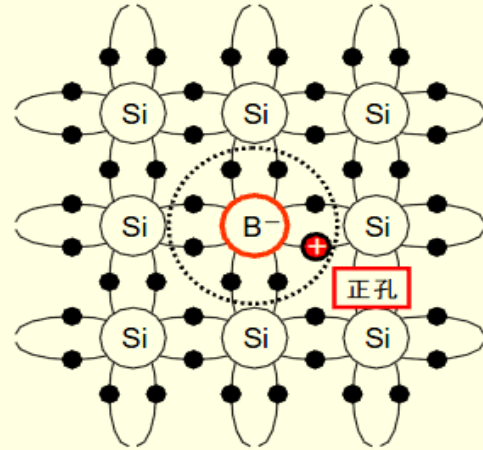
12

不純物半導体とキャリア

- 第V族不純物(As,P): 自身はドナー(正)となり伝導電子を発生
- 第III族不純物(B): 自身はアクセプタ(負)となり正孔を発生
- 室温ではキャリア数=不純物数⇒抵抗率下がる



(a) n型半導体(Asがドナー)



(b) p型半導体(Bがアクセプタ)

13

V族およびIII族は、現在の周期表では、15族と13族と呼ばれている。

真性半導体と不純物半導体(1)

元素半導体(Si, Ge, C)の結晶構造:ダイヤモンド構造

格子定数 $a=0.543\text{nm}$ (Siの場合)

1個の原子と最近接距離($\sqrt{3}a/4$)の位置にある4個の原子が正4面体を構成(図中の赤の原子)

4個の原子は4面体の中心にある1個の原子とそれぞれ共有結合で結ばれている。

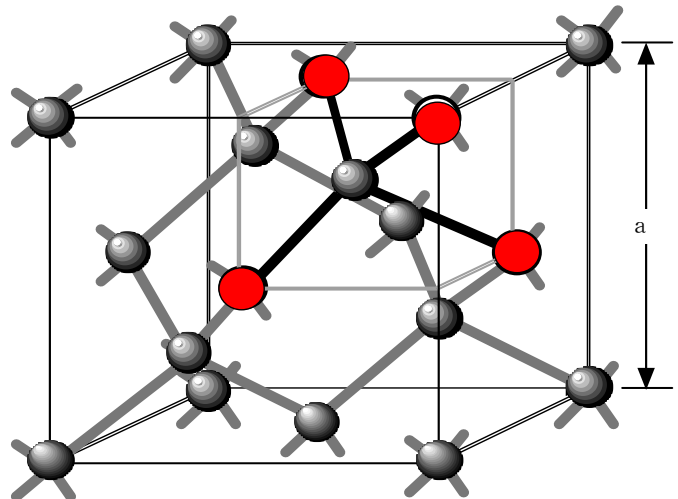
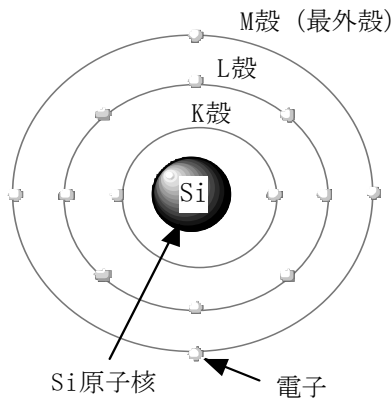


図2-2 Siの結晶構造

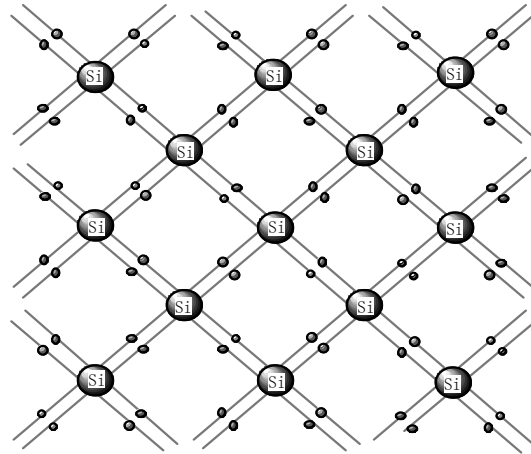
真性半導体と不純物半導体(2)

Siには14個の電子(殻電子): K殻;2個, L殻;8個, M殻;4個
最外殻(M殻)の電子は価電子(valence electron)と呼ばれる

Siは1個のSi原子が4本の結合手を持ち, 各々のSi原子が周りの4個のSi原子と電子ペアを作りながら共有結合で結び付いているために非常に安定



(a) 原子模型



(b) 共有結合の様子

図2-3 Siの原子模型と共有結合の様子

真性半導体と不純物半導体(3)

真性半導体(intrinsic semiconductor): 不純物を含まないもの

極低温では電子は原子に拘束された状態にあり抵抗率が大きい

外部から熱や光などがエネルギーとして共有結合を形成している電子に与えられると, 一部の電子は拘束されていたM殻から自由に動き回れるようになる. → 自由電子(free electron)

電子が抜けた孔は正の電荷と質量を持つ粒子のように振舞い, その運動が電流に寄与する

→ 正孔(hole)

真性半導体では電子と正孔は対になって生成(電子-正孔対)

電子と正孔→キャリア(carrier)

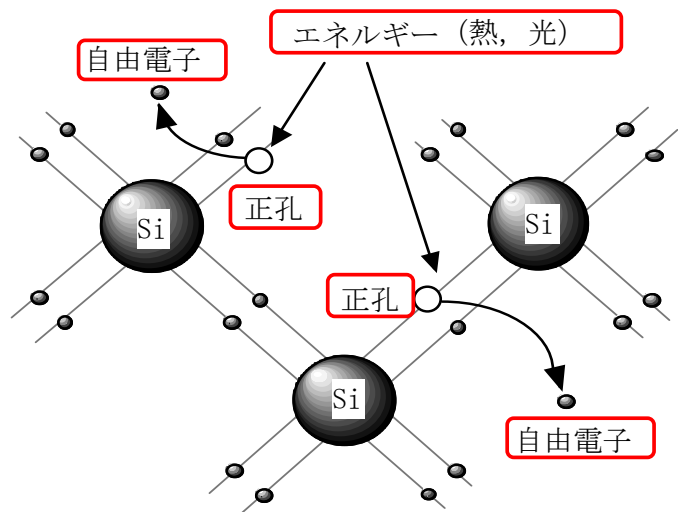


図2-4 電子-正孔対の生成

真性半導体と不純物半導体(4)

真性半導体のキャリア: エネルギーにより励起された電子と正孔のみ

n : 電子濃度 (単位体積当りのキャリア数)
 p : 正孔濃度
 n_i : 真性キャリア濃度

$$n=p=n_i(T) \quad (2.1)$$

- ・熱平衡状態ではキャリアの発生と消滅の割合が釣り合い, n_i は一定値となる
- ・電子と正孔が出会い消滅: 電子-正孔の再結合過程
- ・真性半導体ではキャリア濃度が温度に対して敏感に変化するので濃度を制御することが難しく, そのままデバイスに利用されることは少ない

真性半導体に不純物を添加 (doping: ドーピング, または単にドーブ)
→ キャリアを新しく作ることができ, 抵抗率を自由に変えることができる

n形半導体 (n-type semiconductor)

電子の濃度が正孔のそれより多くなるように不純物がドーブされた半導体

p形半導体 (p-type semiconductor)

正孔が多くなるように不純物がドーブされた半導体

(a) n形半導体

Si結晶に15族の元素を不純物として少量添加; P(リン), As(砒素)など
Pを添加した場合はSiの格子点でSi原子と置換(置換形不純物)

- 5個の価電子:
 - 4個が隣接するSi原子との共有結合
 - 1個はP⁺イオンとゆるく結合

この電子の結合エネルギーは十分小さい
→ 室温で結合を離れる
→ **自由電子**

不純物をドナー(donor)原子または単にドナーと呼ぶ
→ 添加した原子はイオン化
→ **ドナーイオン(+)**

n形半導体の意味
(キャリアが負電荷; negative)

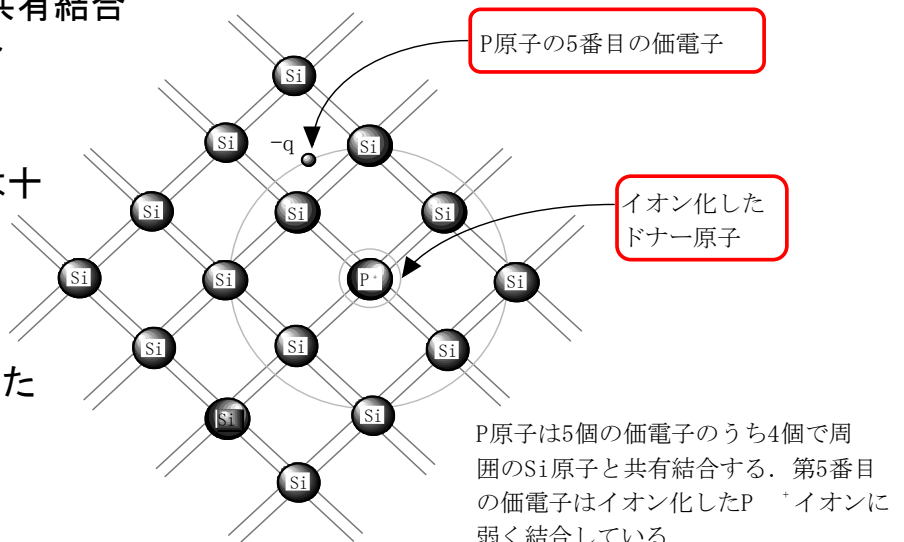
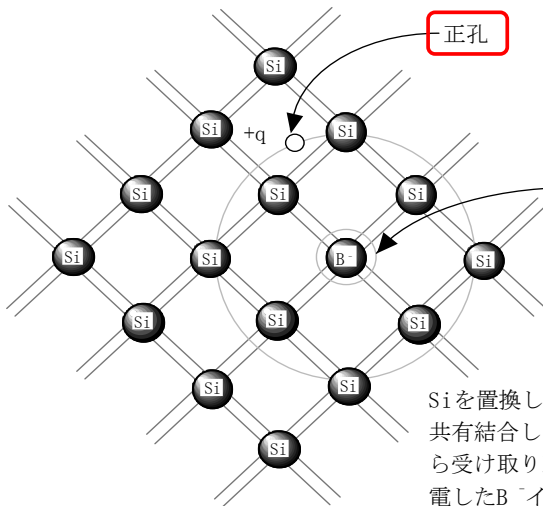


図2-5 n形半導体

(b) p形半導体

Si結晶に13族の元素を不純物として少量添加; B(ホウ素)など
 Bを添加した場合はSiの格子点でSi原子と置換(置換形不純物)
 3個の価電子:隣接するSi原子との共有結合
 Siと比べて電子が1個不足



B原子は小さいエネルギーで周囲の価電子を1個受け取る→**正孔**を放出

不純物はアクセプタ(acceptor)
 →添加した原子はイオン化
 →**アクセプタイオン(-)**

p形半導体の意味
 (キャリアが正電荷; positive)

Siを置換したB原子は隣接した3個のSiと共有結合し、さらに1個の価電子を周囲から受け取り正孔を放出する。正孔は負に帯電したB⁻イオンと弱く結合している。

図2-6 p形半導体

P型半導体とN型半導体

■ P型半導体

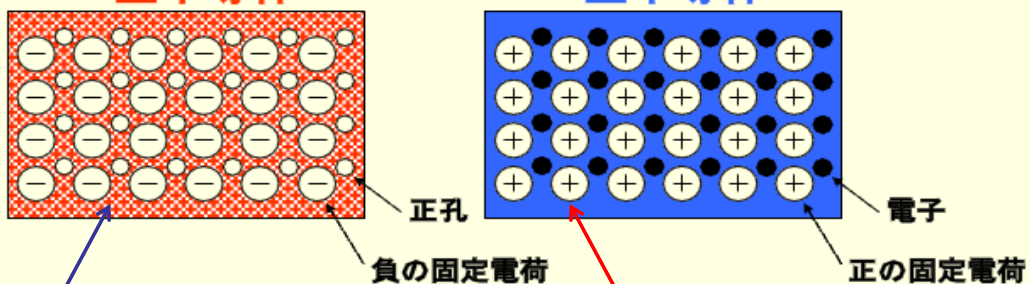
- Si基板中にB(ボロン)の不純物を導入
- **正電荷をもつホール(正孔)が電流の担い手(キャリア)**

■ N型半導体

- Si基板中にP(リン)やAs(ヒ素)の不純物を導入
- **負電荷をもつ電子が電流の担い手(キャリア)**

P型半導体

N型半導体



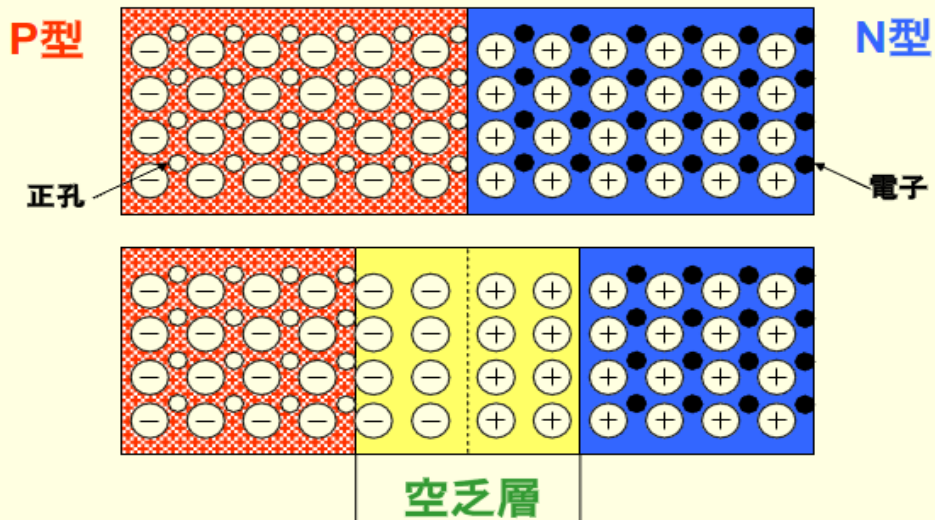
24

正孔が出た後はマイナスイオン

電子が出た後はプラスイオン

PN接合(1)

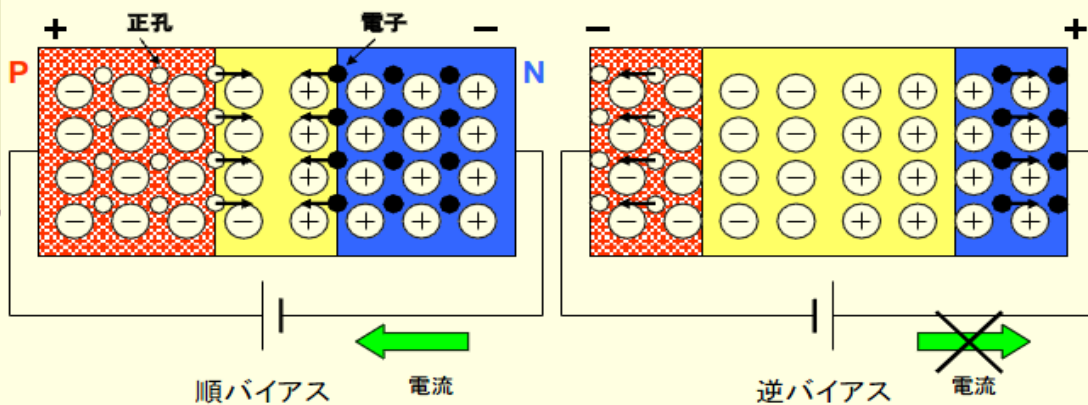
- 界面の電子と正孔が結合して界面にキャリアのない層(空乏層)が形成される



25

PN接合(2)

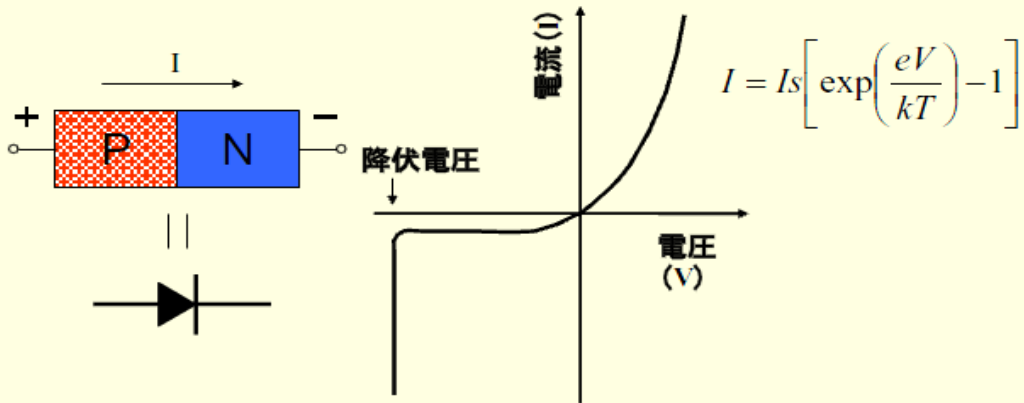
- PN接合に電界を印加する
 - 順バイアス: 界面で電子と正孔が結合することにより電流が流れる
 - 逆バイアス: 空乏層の幅が広がるだけで電流は流れない



26

PN接合の電気特性

- PN接合はP型領域からN型領域へ電流が流れる整流特性を有する⇒ダイオードを形成する



27

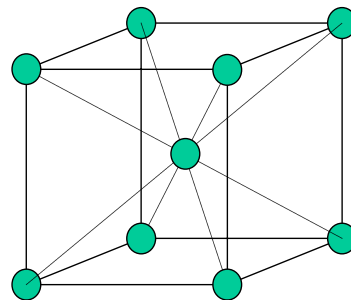
10月18日, 学生番号, 氏名 (用紙は縦に使って下さい)

(1) [章末問題7] 金属Rb(原子量85.5)は一辺が0.572nmの体心立方格子を形成している。これについて, 次の問に答えよ。

(a) 単位格子内に何個のRb原子が存在するか。

(b) 1molあたりの体積はいくらか。

(c) 金属Rbの密度はいくらか。



(2) 本日の授業についての質問, 意見, 感想, 苦情, 改善提案などを書いてください。