

化学Ⅱ

2015年10月～2016年2月

第4回 10月28日

水曜日1時間目121M講義室

格子欠陥, 半導体

第8回目は中間試験ですが, 11月25日ではなく, 11月20日金曜日3時間目の補講枠を使ってK110教室で試験を行います。

したがって, 11月25日(水)1時間目は授業がありません。

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>

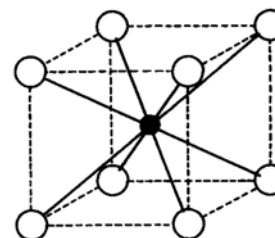
教科書: 乾ら, 「化学, 物質の構造・性質および反応」

前田は前半を担当し5・6章を解説する

1

10月21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。

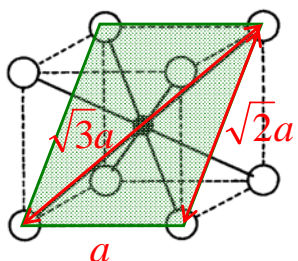


塩化セシウム(CsCl)型

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。

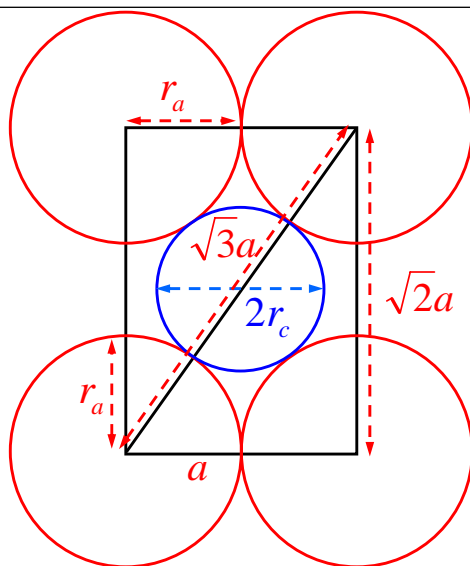
●: Cs(8配位) ○: Cl(8配位)

2



同じ原子9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。

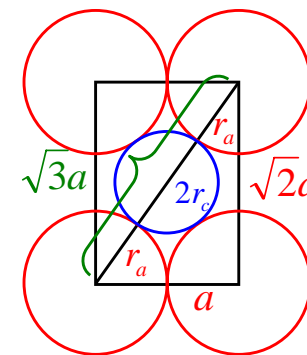
$$a + 2r_c = \sqrt{3}a$$

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

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

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

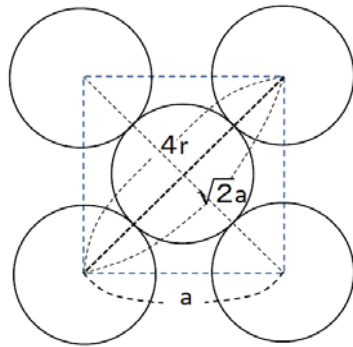
$$= 0.732$$



塩化セシウム型構造の格子定数と原子半径の関係

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
 $4r = \sqrt{2}a$

5

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 $m_{Cu} = \frac{M}{N}$

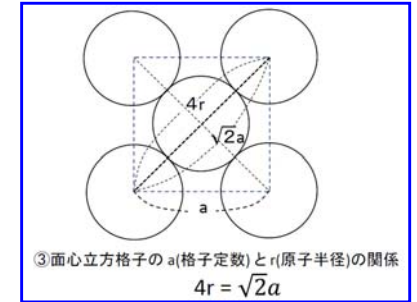
$$a^3 d = \frac{M}{N} \times 4 \quad \left[\begin{array}{l} \text{単位格子の質量} \\ = \text{原子4個の質量} \end{array} \right]$$

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

$$r^3 = \frac{4M}{dN} \times \frac{2\sqrt{2}}{4^3} = \frac{2\sqrt{2}M}{4^2 dN}$$

$$= \frac{2 \times \sqrt{2} \times 63.6}{16 \times 8.93 \times 6.02 \times 10^{23}} = 2.09 \times 10^{-24}$$

$$r = \sqrt[3]{2.09 \times 10^{-24}} = 1.28 \times 10^{-8} \text{ cm} = 0.128 \text{ nm}$$



[CONTRIBUTION FROM GATES CHEMICAL LABORATORY, CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY, No. 192]

THE PRINCIPLES DETERMINING THE STRUCTURE OF COMPLEX IONIC CRYSTALS

By LINUS PAULING

RECEIVED SEPTEMBER 5, 1928 PUBLISHED APRIL 5, 1929

1. The Relative Stability of Alternative Structures of Ionic Crystals.—

The elucidation of the factors determining the relative stability of alternative crystalline structures of a substance would be of the greatest significance in the development of the theory of the solid state. Why, for example, do some of the alkali halides crystallize with the sodium chloride structure and some with the cesium chloride structure? Why does titanium dioxide under different conditions assume the different structures of rutile, brookite and anatase? Why does aluminum fluosilicate, Al_2SiO_5 , crystallize with the structure of topaz and not with some other structure? These questions are answered formally by the statement that in each case the structure with the minimum free energy is stable. This answer, however, is not satisfying; what is desired in our atomistic and quantum theoretical era is the explanation of this minimum free energy in terms of atoms or ions and their properties.

Efforts to provide such a treatment for simple alternative structures, such as the sodium chloride and cesium chloride structures and the fluoride and rutile structures, have been made with the aid of the Born potential expression and modifications of it. Assuming that all ions repel each

“複雑なイオン結晶の構造を決定する原理”

カリフォルニア工科大学

ライナス・ポーリング

受付: 1928年9月5日

発行: 1929年4月5日

なぜ、フッ化ケイ酸アルミニウム、 Al_2SiO_5 は他の構造ではなく、トパーズの構造で結晶化するのか? **自由エネルギーが最小となる構造が安定であると答えられてきたが満足のゆく答えではない。** 原子および量子理論の時代にあつて望まれているのは、**原子またはイオンとそれらの性質に基づいて、この自由エネルギー最小値を説明することである。**

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)

表1. 半径比と配位数

TABLE I RADIUS RATIOS AND COÖRDINATION NUMBERS		
Polyhedron	Coördination number	Minimum radius ratio
Tetrahedron 正四面体	4	$\sqrt{3}/\sqrt{2} - 1 = 0.225$
Octahedron 正八面体	6	$\sqrt{2} - 1 = 0.414$
Cube 立方体	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)



The Nobel Prize in Chemistry 1954
The Nobel Peace Prize 1962
Linus Carl Pauling
Born: 28 February 1901, Portland, OR, USA
Died: 19 August 1994, Big Sur, CA, USA
Residence at the time of the award: USA

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
(stoichiometric defects)

非化学量論的欠陥: 組成が化学式の整数値に一致しない結晶での欠陥
(nonstoichiometric defects)

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。

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。

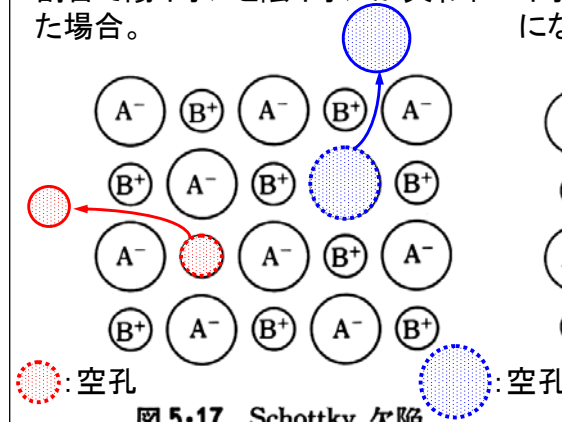


図 5-17 Schottky 欠陥

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。

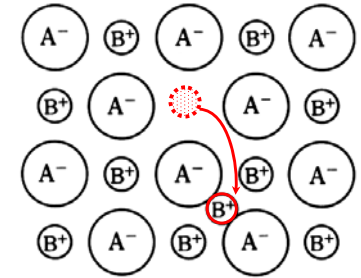


図 5-18 Frenkel 欠陥

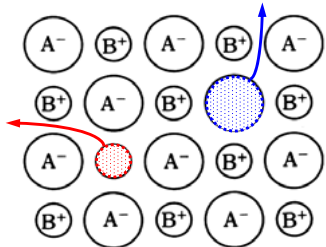


図 5-17 Schottky 欠陥

○: 空孔

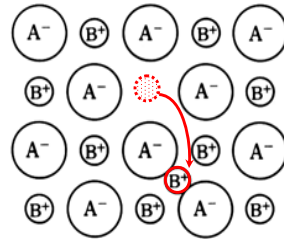


図 5-18 Frenkel 欠陥

○: 空孔

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。

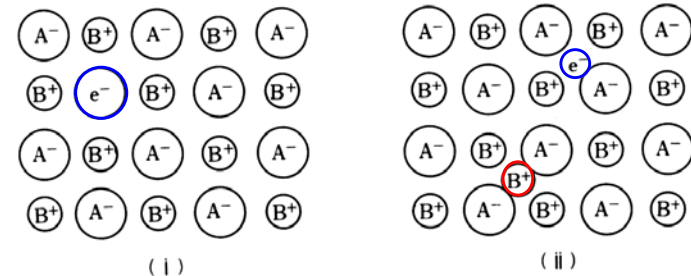


図 5-19 金属過剰型の格子欠陥

(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。

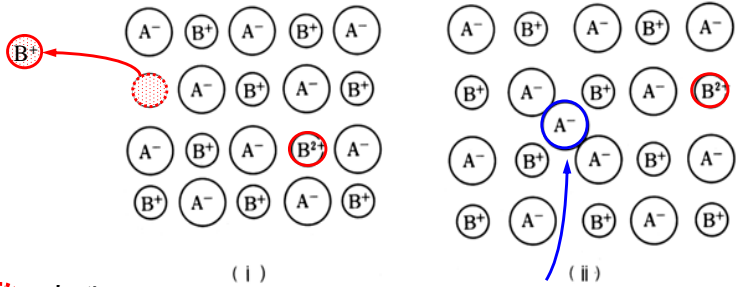


図 5-20 金属不足型の格子欠陥

●: 空孔

(i) B⁺ が欠けて対応する数の B⁺ が B²⁺ になる, (ii) A⁻ が間隙に入り, 対応する数の B⁺ が B²⁺ 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。Fe²⁺が欠けると, その正電荷を補うに必要なFe³⁺を生じるので, 組成はFe_{0.95}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。

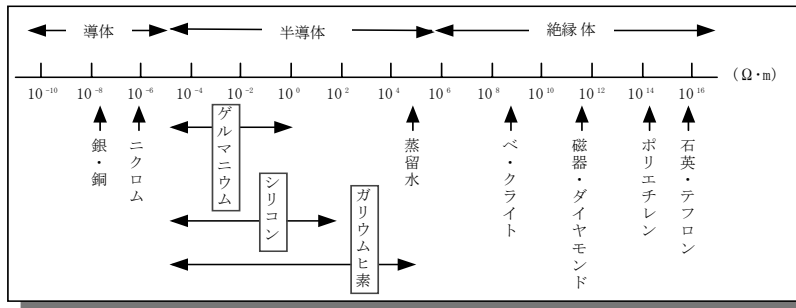


図2-1 物質の抵抗率

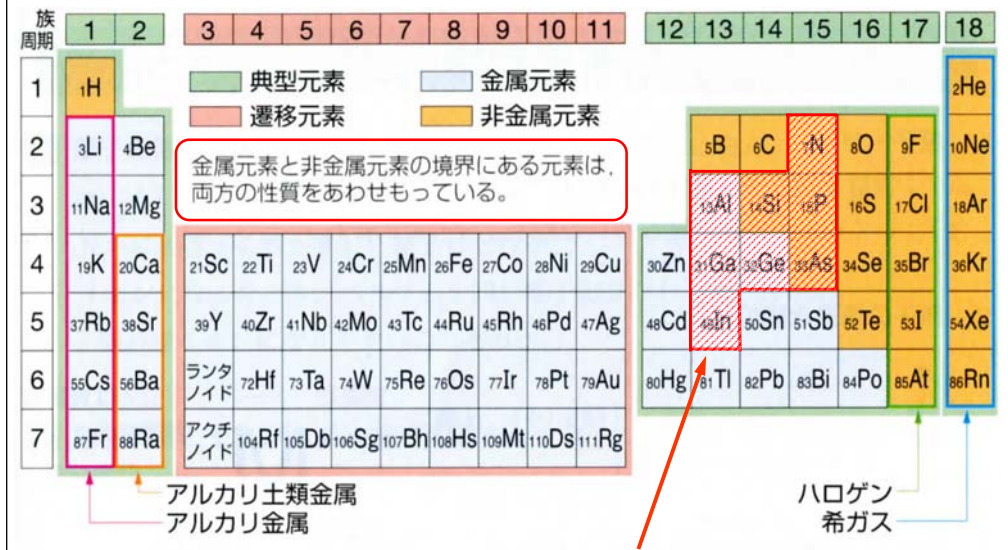


図 35 元素の周期表

半導体に用いられる元素
Al, Ga, In, Si, Ge, N, P, As

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

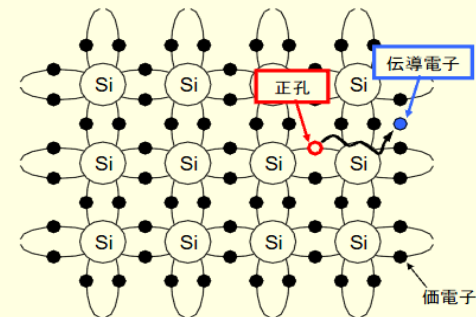
元素の周期律表

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

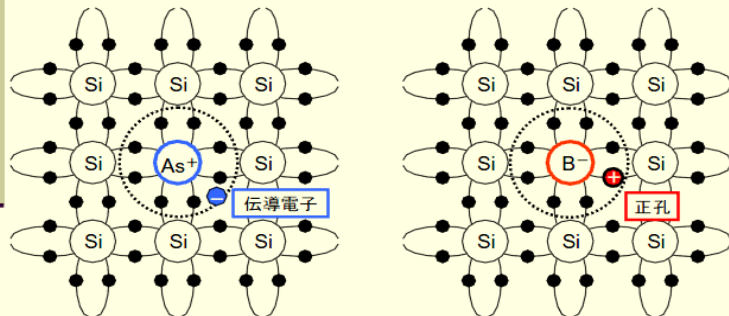
- 熱エネルギーによりごく一部の価電子が励起され、移動できる**正孔**と**伝導電子**が同数発生する。
- ただし室温では $10^{10}/\text{cm}^3$ 程度と数少ないため抵抗率が高い



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



13

(a) n型半導体(Asがドナー)

(b) p型半導体(Bがアクセプタ)

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個の原子が正四面体を構成(図中の赤の原子)

4個の原子は四面体の中心にある1個の原子とそれぞれ**共有結合**で結ばれている。

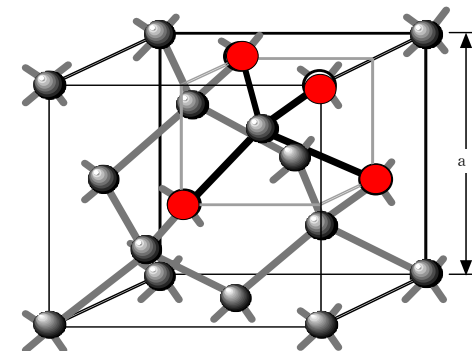


図2-2 Siの結晶構造

真性半導体と不純物半導体(2)

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)

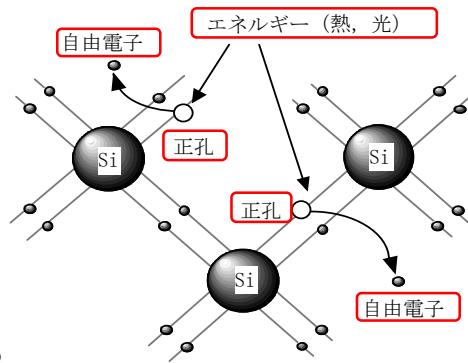


図2-4 電子-正孔対の生成

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)

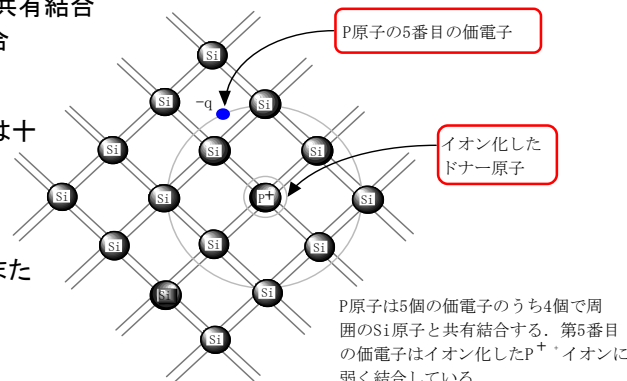


図2-5 n形半導体

(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)

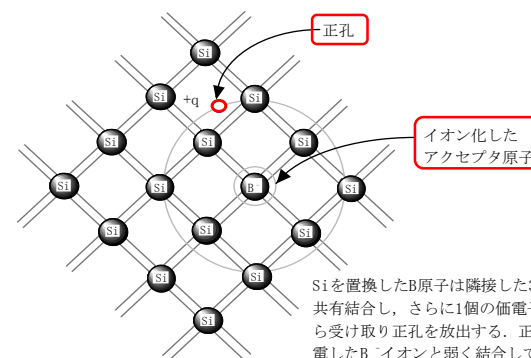


図2-6 p形半導体

P型半導体とN型半導体

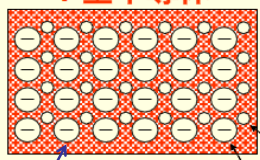
■ P型半導体

- 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)

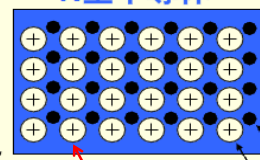
■ N型半導体

- 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



正孔

負の固定電荷

電子

正の固定電荷

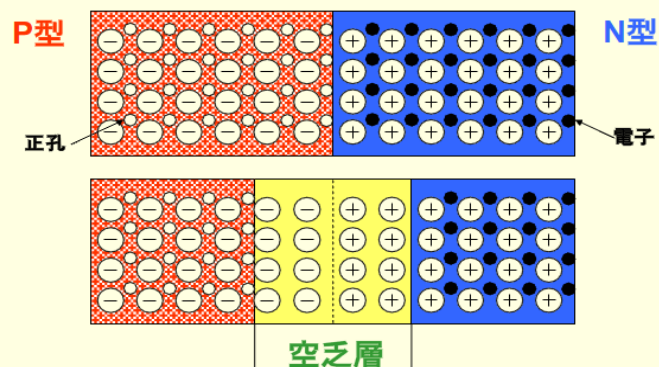
24

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

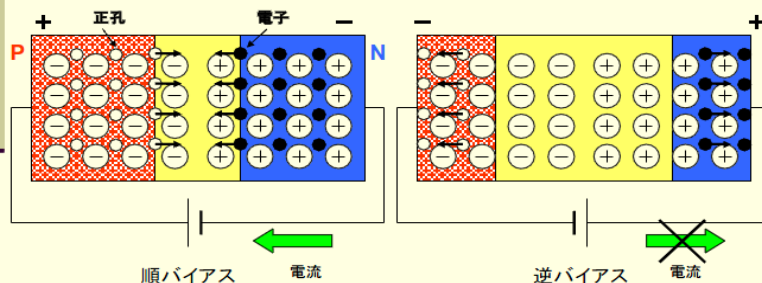


25

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

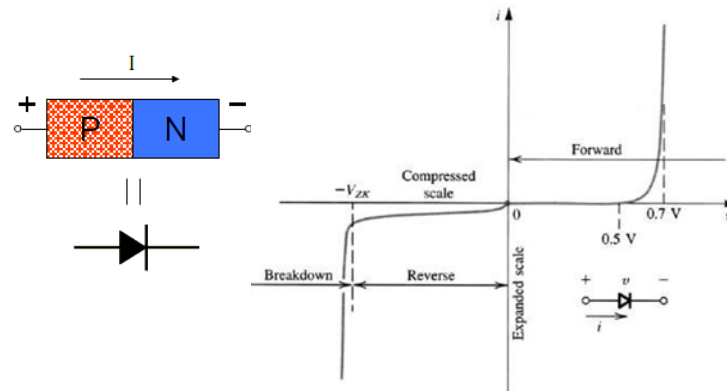


26

電流は一定の方向にしか流れない。交流を直流に変換する整流器は、この現象を利用している。

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

<http://people.seas.harvard.edu/~jones/es154/>

発光ダイオードの仕組み(イメージ図)

2014年ノーベル物理学賞は、青色発光ダイオード(LED)に関する業績に対して、赤崎勇、天野浩、中村修二の三人に与えられた。

LEDに順バイアスになるように電源を接続する。PN接合面でP型およびN型半導体のキャリアである、正孔(ホール)と電子が結合する際に、エネルギーを放出する。このエネルギーが光のエネルギーに等しくなるように半導体を選べば、発光ダイオードになる。

学研サイエンスキッズ
<http://kids.gakken.co.jp/kagaku/>

発光ダイオードのしくみと発光原理のイメージ図。P型とN型の2つの半導体から、2種類の電気的性質をもつものが出て合体し発光する。
 提供: 新エネルギー・産業技術総合開発機構(NEDO)

白熱電球「フィラメントが発光」 LED「LEDチップが発光」

LEDチップの基本構造

ダイオードに順バイアスになるように電源を接続する。PN接合面でP型およびN型半導体のキャリアである、正孔(ホール)と電子が結合する際に、エネルギーを放出する。このエネルギーが光のエネルギーに等しくなるようにP型およびN型半導体を選べば、発光ダイオードになる。

<http://www2.panasonic.biz/es/lighting/led/led/principle/>

化合物に使用される物質

Al アルミ	Si 珪素	N 窒素
Ga ガリウム	Ge ゲルマニウム	P 燐
In インジウム	As 砒素	

4元系
3元系
2元系

波長nm 200 400 600 800 // 3000

発光ダイオードに使用される化合物によって、赤外光、可視光から紫外光まで、様々な波長の発光ダイオードがある。

<http://www2.panasonic.biz/es/lighting/led/led/principle/>

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、次の間に答えよ。

(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。

32