

くらしの化学2010

7月26日

4章 金属

5章 宝石とレーザー

6章 セラミックスとアモルファス物質

Ⅲ 環境と物質

13章 大気汚染と酸性雨

14章 オゾン層の破壊と地球の温暖化

15章 水質と土壌の汚染

下記の資料およびサイトを参考にして一部を引用させていただきました。

独立行政法人 科学技術振興機構 理科ねっとわーく <http://www.rikanet.jst.go.jp/>

熊本電波工業高等専門学校 葉山清輝先生 授業資料 半導体デバイス工学

立命館大学理工学部電気電子工学科 藤野 毅先生 授業資料 半導体工学

東京ガス <http://www.tokyo-gas.co.jp>

6.9 シリコン半導体

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.

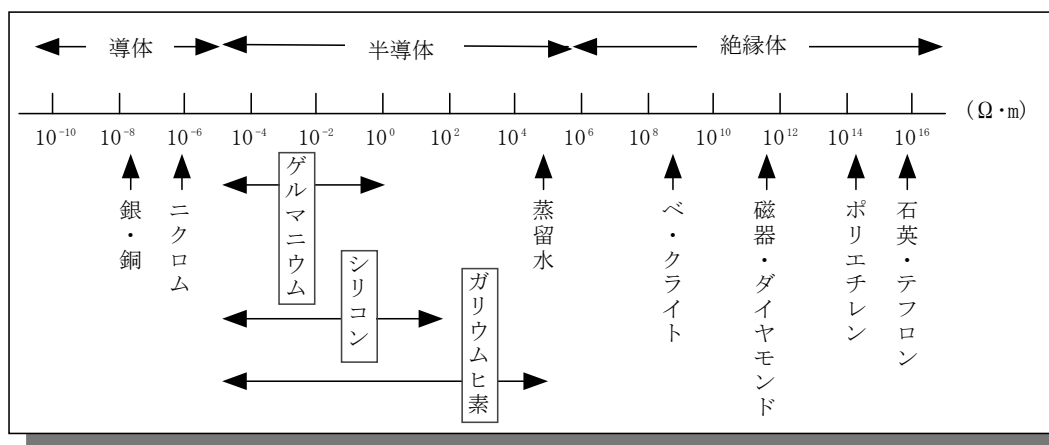


図2-1 物質の抵抗率

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

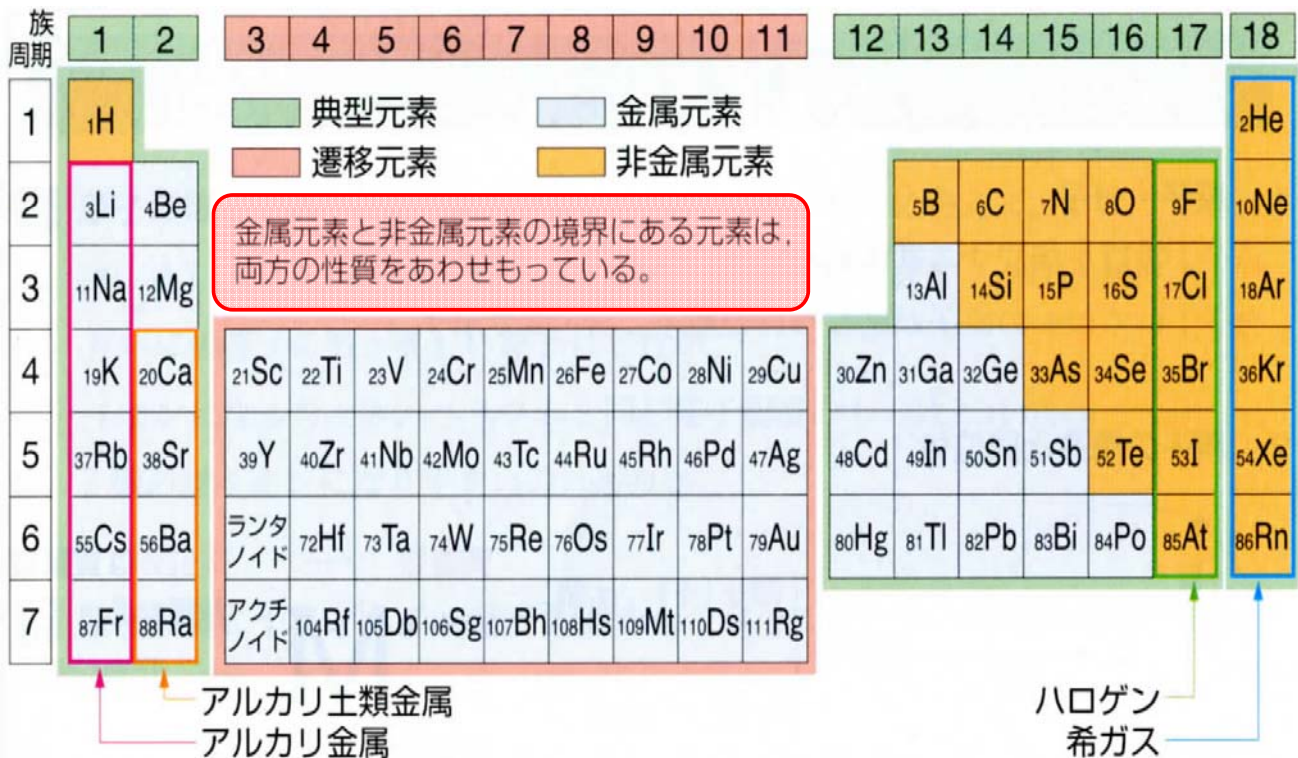
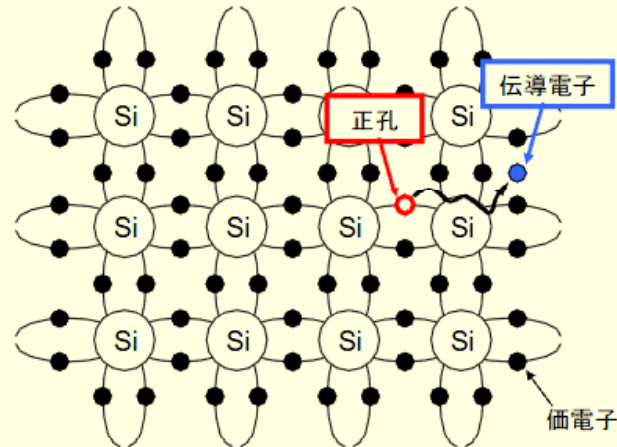


図 35 元素の周期表

元素の大半は金属元素である。

真性半導体とキャリア

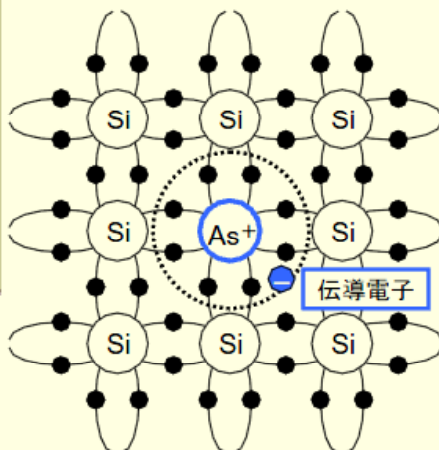
- 熱エネルギーによりごく一部の価電子が励起され、移動できる**正孔**と**伝導電子**が同数発生する。
- ただし室温では $10^{10}/\text{cm}^3$ 程度と数少ないため抵抗率が高い



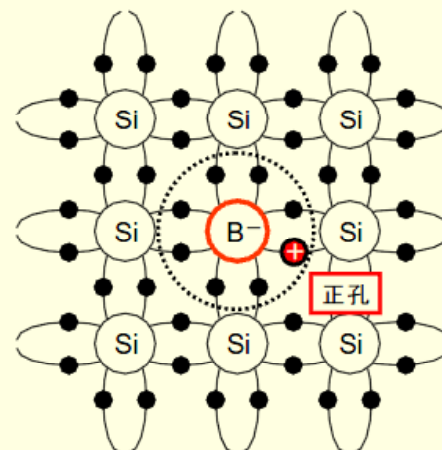
12

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 \Rightarrow 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

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(図中の白の原子)

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。

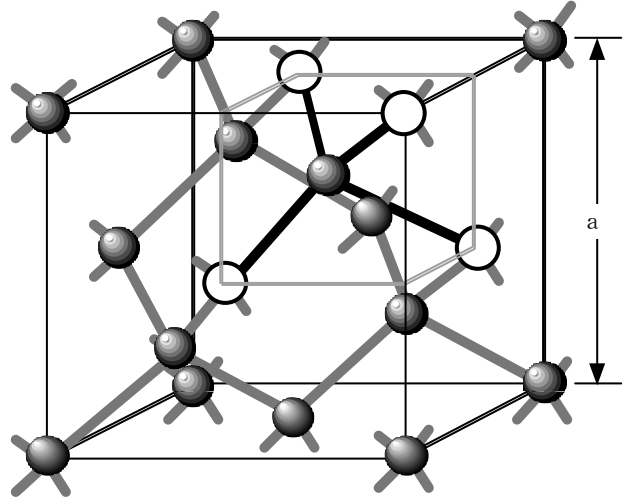
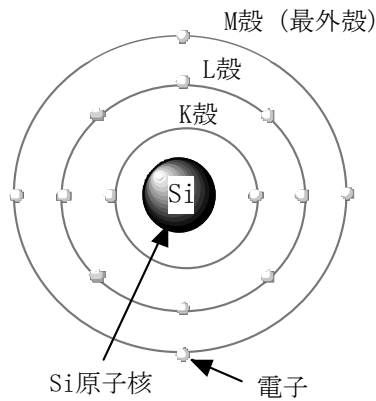


図2-2 Siの結晶構造

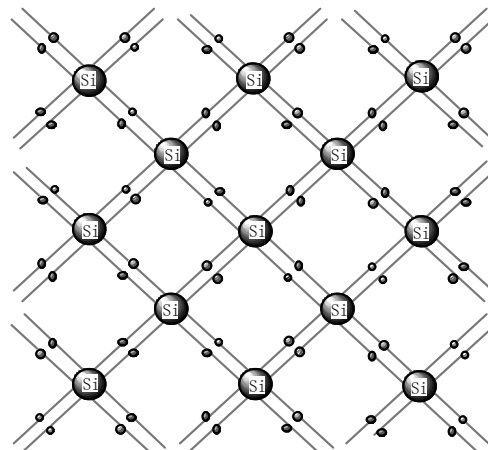
真性半導体と不純物半導体(2)

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)

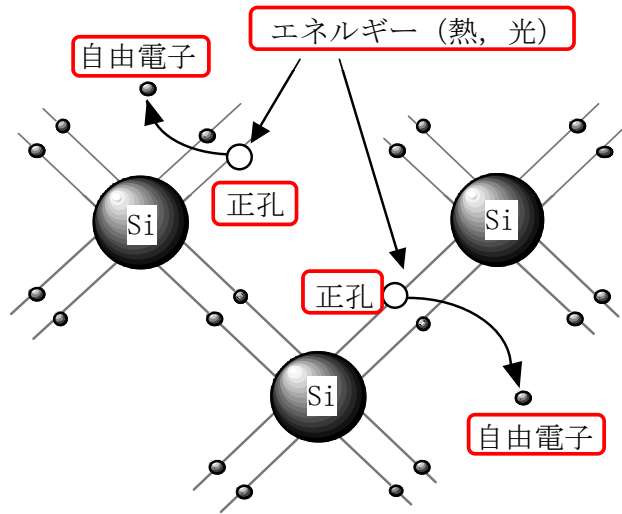


図2-4 電子-正孔対の生成

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V族の元素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)

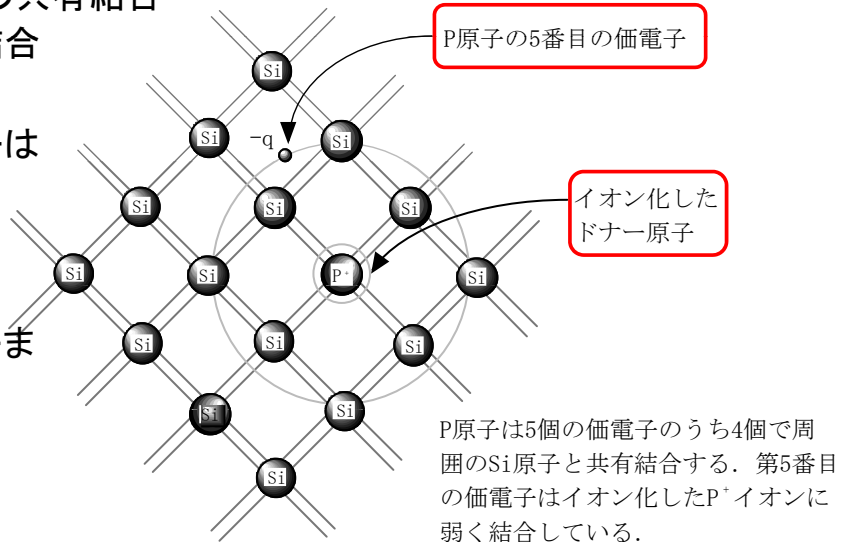


図2-5 n形半導体

(b) p形半導体

Si結晶にⅢ族の元素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)

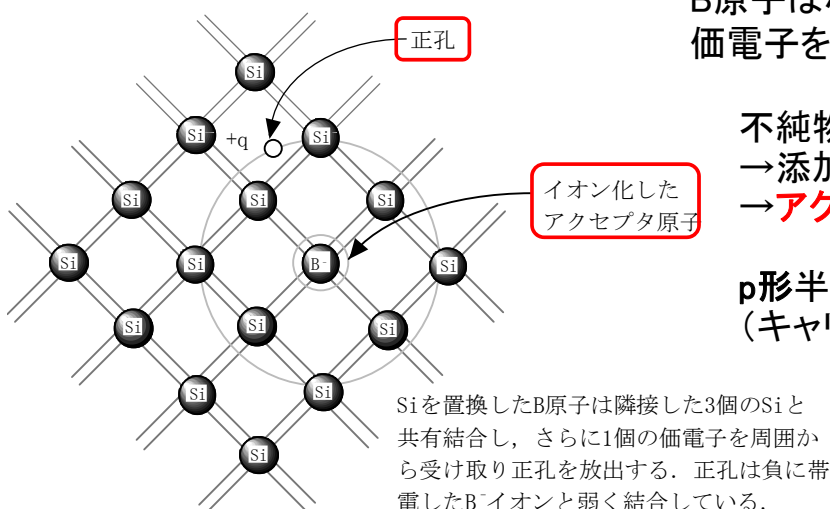


図2-6 p形半導体

P型半導体とN型半導体

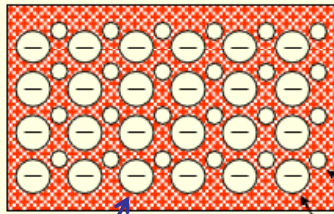
■ P型半導体

- 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)

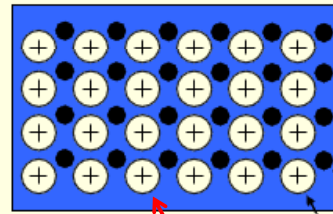
■ N型半導体

- 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



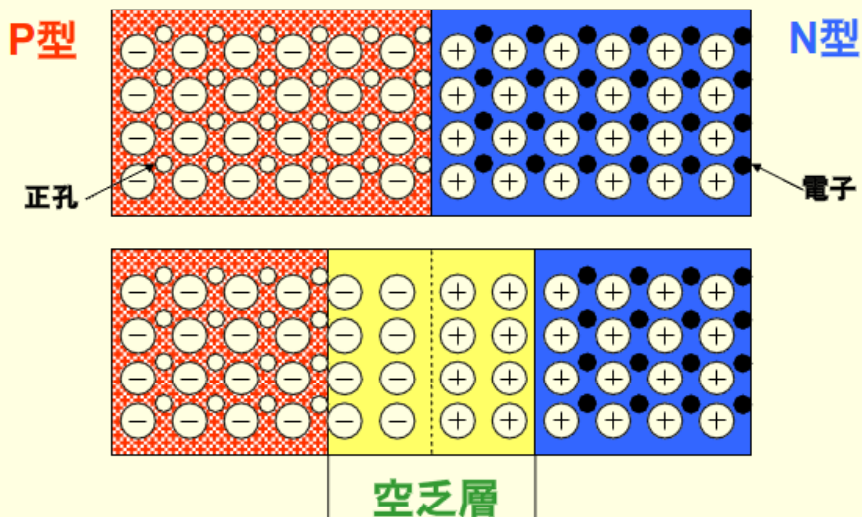
24

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

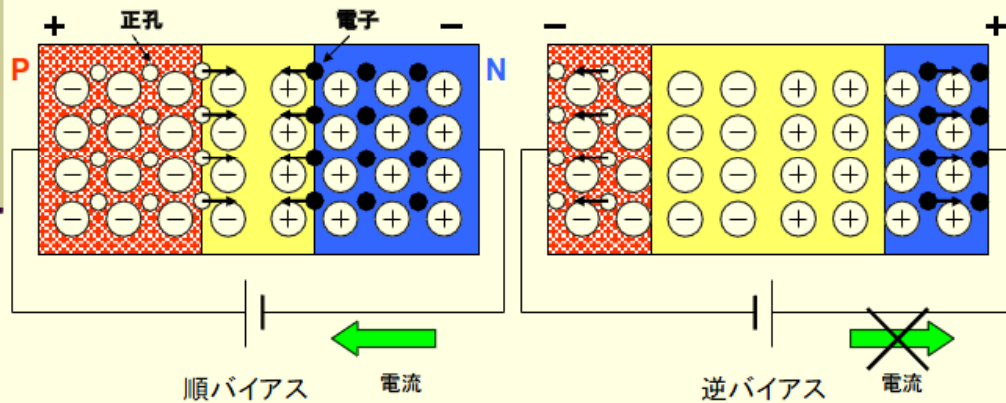


25

PN接合(2)

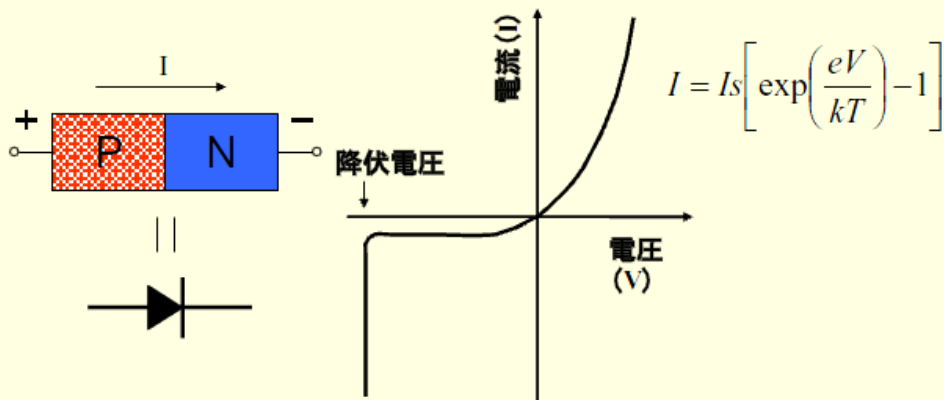
■ PN接合に電界を印加する

- 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



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



エネルギー帯構造

物質の導電性はそれぞれの持つエネルギー帯構造によって説明できる

絶縁体: 原子間の結合力が強く, そのために自由電子の数が極端に少ない

半導体: 原子間の結合力が比較的小さく, 熱エネルギーで結合が一部切断

導体: 伝導帯の一部が電子で満たされているか, または価電子帯と重なっているため自由電子が存在する

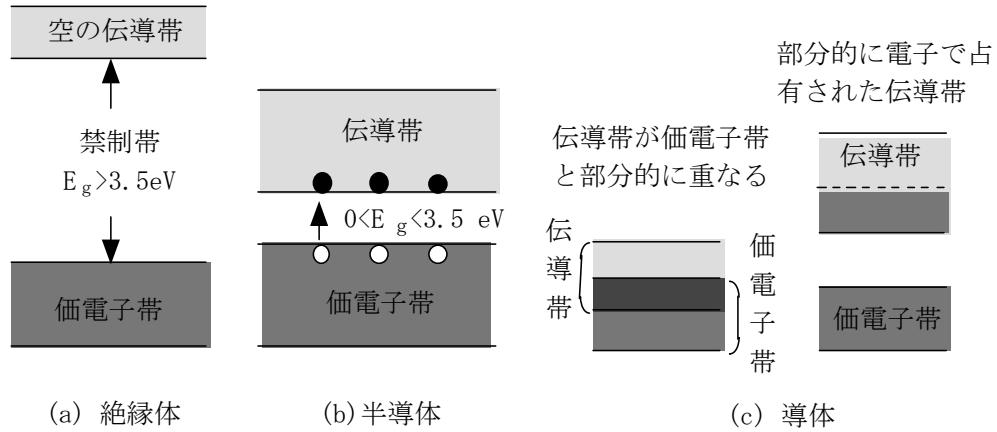


図2-9 絶縁体, 半導体, 導体のエネルギー帯

6. 10 太陽電池

フォトダイオードと太陽電池 (1)

価電子帯に存在する電子に拘束を振り切るだけのエネルギーを持つ光を半導体に照射すると, 電子・正孔対が発生する.

$$h\nu \geq E_g$$

ν : 振動数, h : プランク定数, E_g : 禁制帯

図のようにダイオードの電流-電圧特性が光照射によりシフトする. 無バイアスでも光電流 I_{sc} (暗電流)が流れ, 端子を開放した状態では起電力 V_{oc} が生じる.

フォトダイオード (photodiode): 光電流により光の検出を行う素子

太陽電池 (solar cell): 光照射時の光起電力を電源として利用する

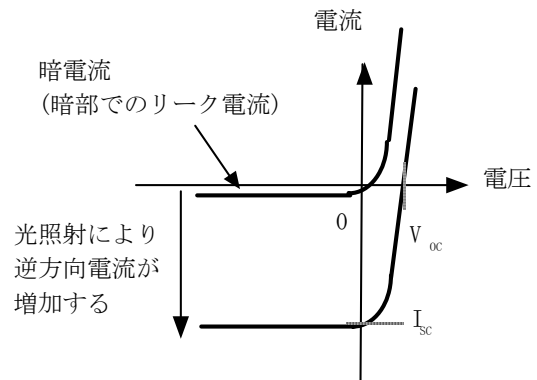


図3-16 pn接合への光照射による電氣的特性の変化

フォトダイオードと太陽電池 (2)

フォトダイオードは、光通信の受光素子やCCDなどの光検出素子として用いられている。光信号に対する光電流の応答を速くするため、通常のフォトダイオードは逆バイアスを印加して使用されている。

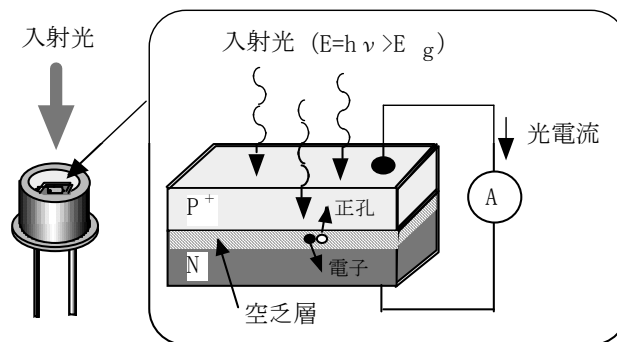


図3-17 フォトダイオードの基本構造と光電流発生の様子

フォトダイオードと太陽電池 (3)

地表における太陽からの放射エネルギーは 1m^2 あたり約 1kW である。

Siのpn接合では変換能率が $16\sim 18\%$ (理論的値 22%)で、シリコン太陽電池として良く利用されている。最近では禁制帯が大きいGaAs等の化合物半導体を用いた高効率の太陽電池も開発されている。

シリコン太陽電池の構造はn形シリコンの表面にほう素(B)を薄く拡散させてpn接合を形成している。光を受けると、p形領域がプラス、n形領域がマイナスとなるような起電力が発生する。受光面積を大きく取り、電極構造を工夫して内部抵抗を低減させている。

太陽電池は、小形の電卓から無人中継局や無人燈台の電源や人工衛星や宇宙ロケットの電源に至るまで幅広く利用されている。

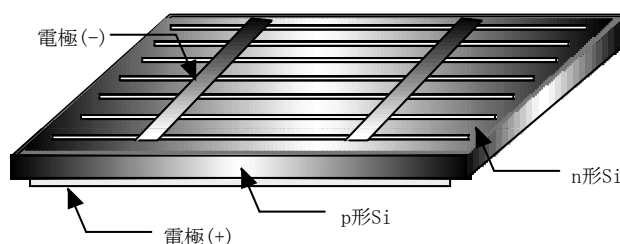


図3-18 Si太陽電池の構造

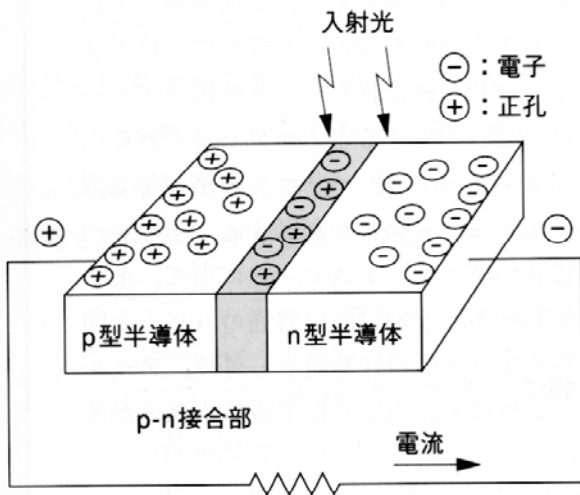


図 6.4 太陽電池の発電原理

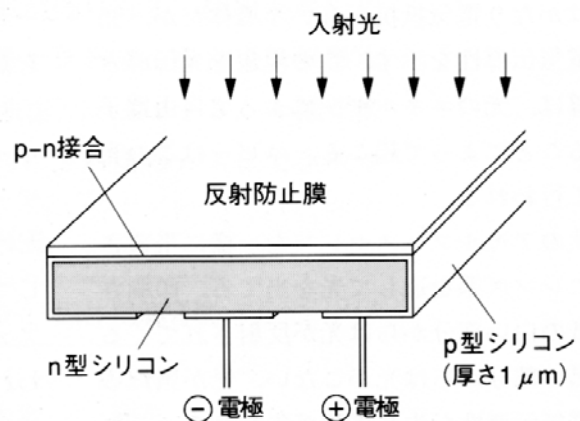


図 6.5 太陽電池の構造

n型半導体とp型半導体の接合部分に光が当たると、光のエネルギーで電子がp型半導体からn型半導体に移動する。そのためにn型半導体では電子がさらに過剰となり、p型半導体では電子がさらに不足する。その結果、p型半導体とn型半導体の間に電位差が発生する。つまり、p型半導体が正極、n型半導体が負極となって電流が流れる。これが光起電力効果と呼ばれる太陽電池の発電原理である。実際の電池では、光は薄いp型半導体部分を通してp-n接合面に到達し、そこで電気を起こす。

6. 12 燃料電池

燃料電池 (fuel cell) とは

電気化学反応によって電力を取り出す化学電池のひとつ

化学電池: エネルギーを化学反応によって直接直流電力に変換する電池 (電力機器)

物理電池: 光のエネルギーや熱エネルギーなどの物理作用を利用した電池 → 太陽電池など

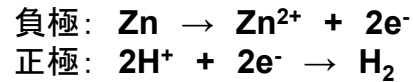
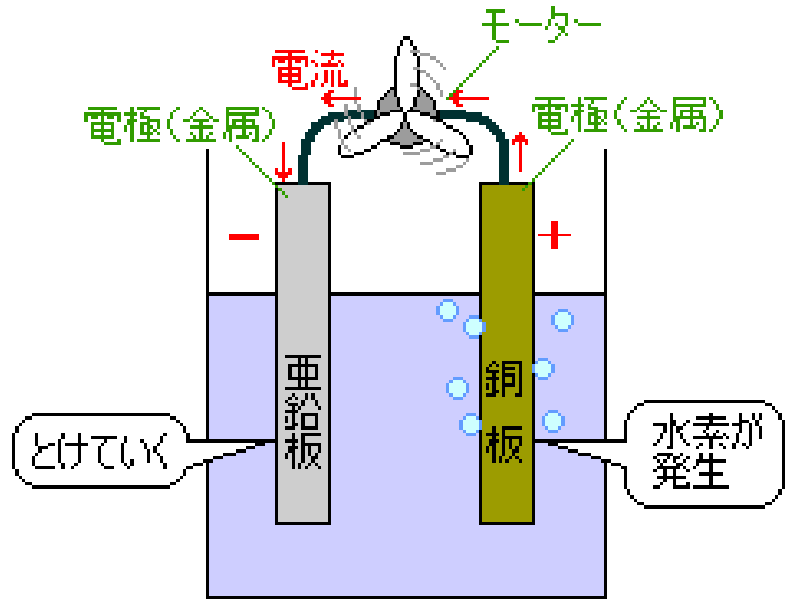
化学電池の発電原理

亜鉛を希硫酸(または食塩水)に入れる

→銅よりも溶けやすい亜鉛が陽イオン Zn^{2+} として溶けだし、亜鉛板に電子を残すので、極板はマイナスとなる

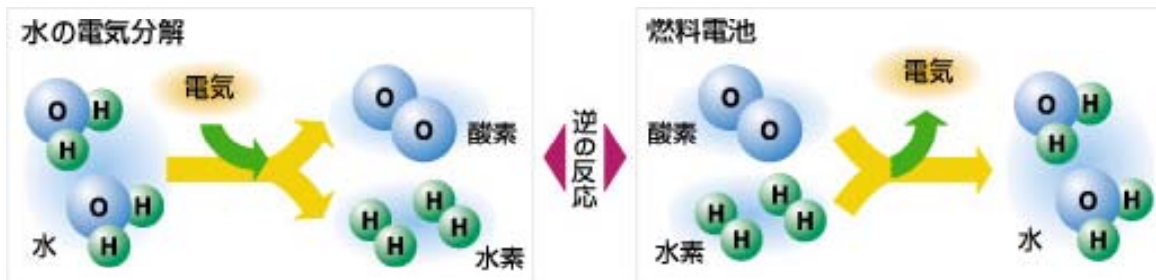
→銅板はほとんど溶けずにプラスとなる

→銅から亜鉛に電流が流れる



イタリアのボルタが発明:「ボルタ電池」

燃料電池の発電原理



水の電気分解: 水に外部から電気を通して水素と酸素に分解



燃料電池: 水素と酸素を電気化学反応させて電気を作る

イギリスのグローブ卿が発明:「燃料電池」

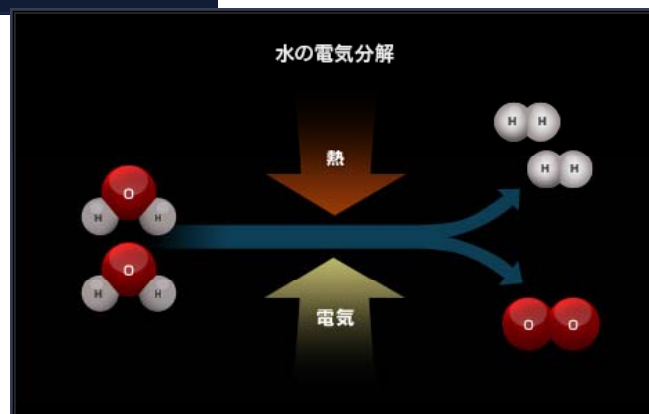
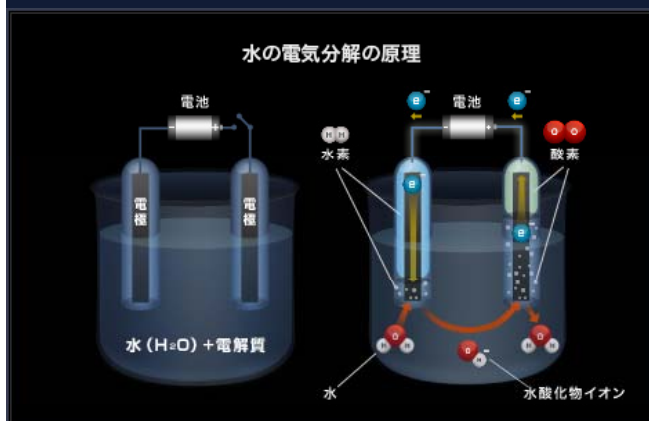
産業革命の進む19世紀の英国で、その原理が見出されました。

燃料電池の原理が発見されたのは、ちょうど19世紀が始まった、1801年と言われています。英国の化学者・デービー卿(Sir Humphry Davy, 1778-1829)は、前年に発明されたばかりの「ボルタの電池」を使い、電気分解によってナトリウムやカリウムなどアルカリ元素の単離に成功しました。この電気分解の逆反応として、燃料電池の原理を見出したと言われているのです。

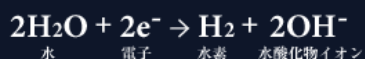
19世紀の中頃に入ると、英国の物理学者ウィリアム・グローブ卿(Sir William Robert Grove, 1811-1896)が、硫酸に浸した2つの白金電極に水素と酸素を供給して電力を得る実験に成功しました(1839年)。このタイプの燃料電池が現在の燃料電池の原型といえるものです。しかし、当時の英国は蒸気機関や内燃機関の実用化が急速に進んだ時期でした。グローブ卿が実験に成功した燃料電池は発生する電流が小さく、実用化に向けた研究対象となることはありませんでした。

Basics

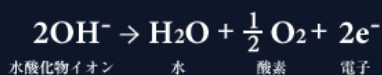
水の電気分解のおさらい



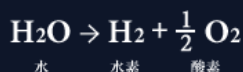
電子(e⁻)は陰極(マイナス側の電極)で水(H₂O)と反応し、水素(H₂)が発生します。



残ったOH⁻は電解質中を陽極側に移動し、陽極で電子(e⁻)を失いながら次のような反応が起こって酸素(O₂)が発生します。



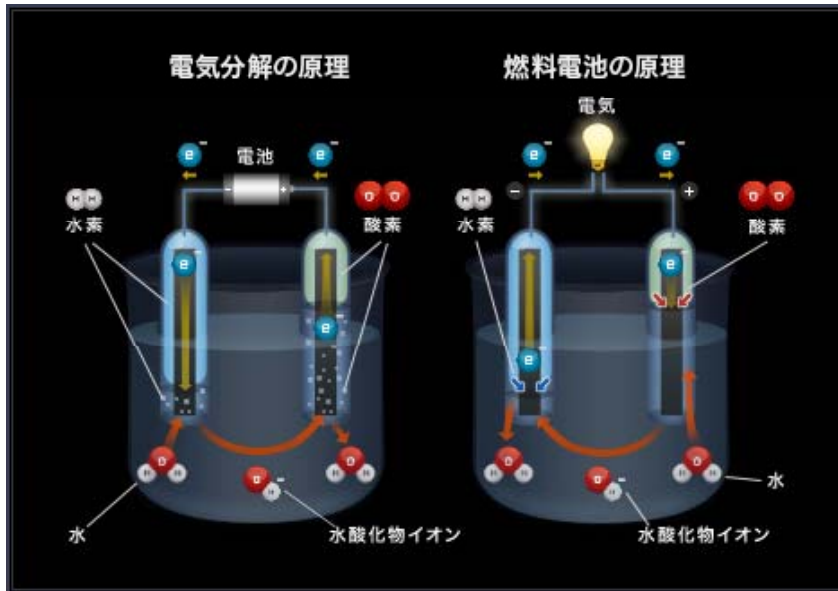
陰極と陽極での反応式を足し合わせたものが、水の電気分解を表す反応式となる。



燃料電池の原理は？

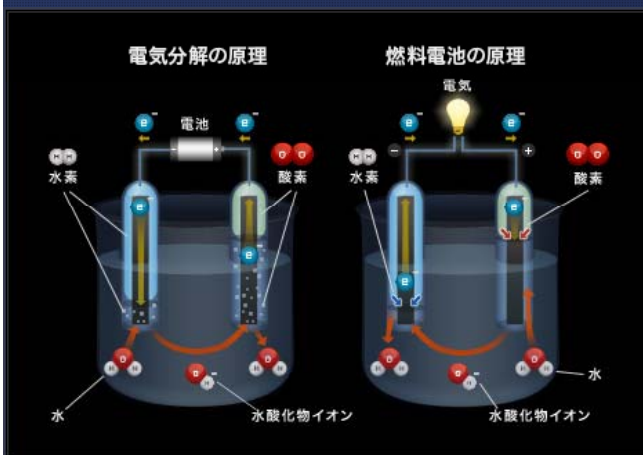
「水の電気分解」の、まったく正反対の化学反応です。

「水の電気分解」の実験では、電池をつないで電流を流すと試験管に気体（陰極には水素、陽極には酸素）が貯まっていきました。貯まった気体をそのままに、電池を外して豆電球をつないでみると…。今度は豆電球がつかはずです。そして気体の量も徐々に減っていくはずですが。



燃料電池の原理は？

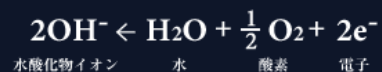
「水の電気分解」の、まったく正反対の化学反応です。



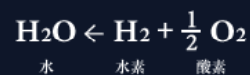
このとき陰極では、水素と水酸化物イオンが反応しながら水が生じ、電極に電子が流れ込んでいきます。

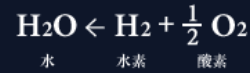
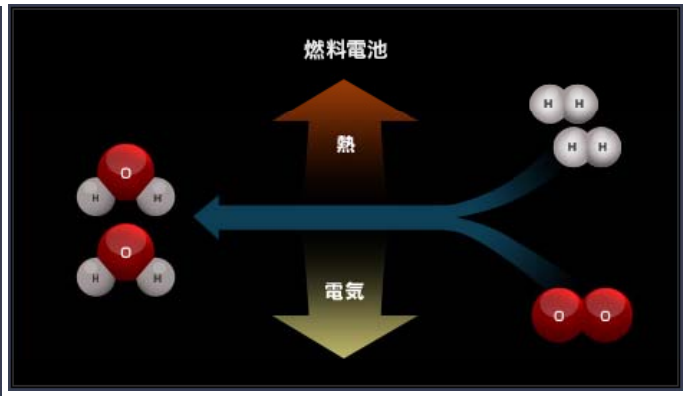
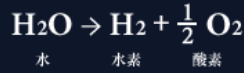
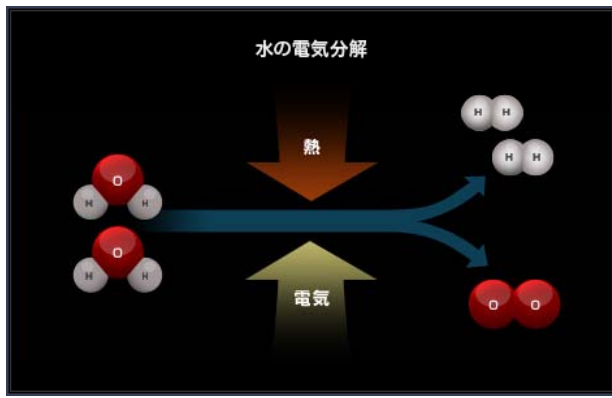


いっぽう陽極では、酸素と水が電子を取り込みながら、水酸化物イオンとなっています。



いずれも先ほどの電気分解の反応と→の向きを変えただけです。そして全体では、こういう反応が起こっています。





電気分解と燃料電池の関係：

水に電気を流すことにより水素と酸素に分解するのが電気分解。そして水素と酸素を化学反応させることにより電気と水を作るのが燃料電池です。

燃料電池の反応は発熱反応であり、水と電気とともに熱が発生します。この熱を利用してお湯を作るのが燃料電池によるコージェネレーションというわけです。

東京ガス <http://www.tokyo-gas.co.jp/pefc/basics/>

燃料電池の種類

	固体高分子形 (PEFC)	りん酸形 (PAFC)	熔融炭酸塩形 (MCFC)	固体電解質形 (SOFC)
原料	都市ガス, LPG 等	都市ガス, LPG 等	都市ガス, LPG, 石炭 等	都市ガス, LPG 等
作動気体	水素	水素	水素, 一酸化炭素	水素, 一酸化炭素
電解質	陽イオン交換膜	りん酸	炭酸リチウム 炭酸カリウム	安定化ジルコニア
作動温度	常温～約90℃	約200℃	約650℃	約1000℃
発電出力 発電効率 [LHV]	～50kW (35～40%)	～1000 kW (35～42%)	1～10万 kW (45～80%)	1～10万 kW (45～85%)
開発状況	実用化	実用化	研究段階	研究段階
用途と段階	家庭用、小型業務用、 自動車用、携帯用 導入普及段階	業務用、工業用 導入普及段階	工業用、分散電源用 実証段階 (1MWプラント開発)	工業用、分散電源用 試験研究段階 (数kWモジュール開発)

実用化されている燃料電池のシステム

リン酸形燃料電池

・ビルなどに設置し、都市ガスを原料にして運転される発電装置で、外見は物置ほどの箱型パッケージタイプ

・床や地面に据え付けて、都市ガスの配管を結び付け、発生する電気の配線と熱(温水や蒸気)の配管を引出せば運転可能



燃料電池の特徴

・長く使える(乾電池のように使い捨てではない)

→都市ガスから取り出した水素と空気中の酸素を電気化学反応させて電気を作るので、水素(都市ガス)と酸素(空気)を送り続ければいつまでも発電することができる

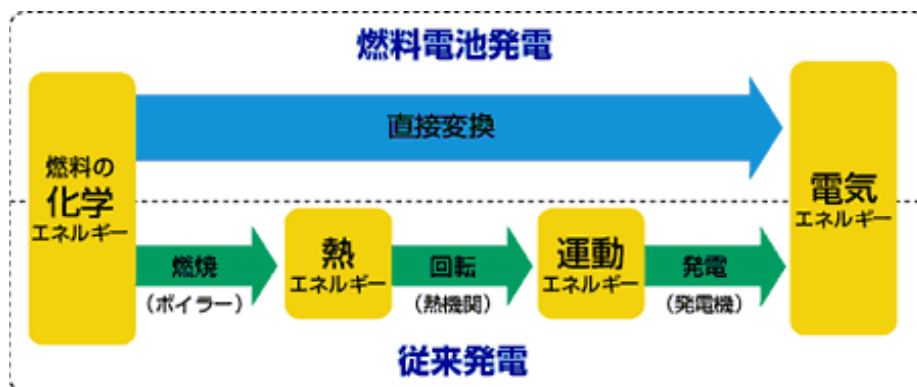
・都市ガスの新しい利用法

→燃料として都市ガスを利用するが、今までの都市ガスの使い方とはまったく異なり、ガスを燃やすのではなく電気化学反応で電気エネルギーを作るため、燃やすことによるCO₂の発生がない

燃料電池の特徴

・発電の効率が低い

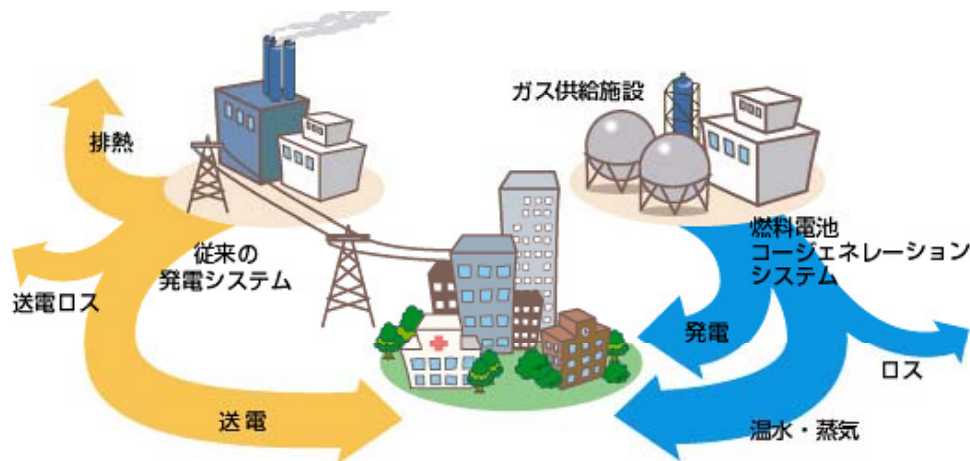
→電気化学反応によって燃料の持つ化学エネルギーを直接、電気エネルギーに変換するため、今までの発電のようにエネルギーの形を何度も変えることによって発生する損失が少なくて済む



燃料電池の特徴

・排熱も利用できる

→燃料電池は、水素と酸素が反応する時に出る熱でお湯をわかすこともできる 使用する都市ガスのエネルギーの約40%が電気に、約40%が温水や蒸気に、合計すると約80%が有効に利用でき、省エネルギーの点で優れた装置



燃料電池の特徴

・環境にやさしい

→水素と酸素が反応して発電した結果、生まれる物質は水のみ
水素を作る際に二酸化炭素が発生するが、総合効率が高く、同じ電気・熱を使った場合の発生量より少ない
(火力発電所からの電力供給とガス給湯器を使う場合と比べ、二酸化炭素排出量は44.2%削減 (2005年時点))

・低騒音、低振動

→燃料電池には、エンジンやタービンがないので、騒音や振動が発生しない

独立行政法人 科学技術振興機構 理科ねっとわーく <http://www.rikanet.jst.go.jp/>
以下のデジタルコンテンツを利用しました。規程によりホームページへの掲載はできません。

(1)デジタルコンテンツ 燃料電池の図解と将来性について
製作・著作 独立行政法人 科学技術振興機構
制作年月 2003年3月(2007年8月改定)

(2)デジタルコンテンツ 地球温暖化を阻止せよ！
制作・著作 文部科学省
制作年月 平成15年3月(平成20年5月更新)

理科ねっとわーく 一般公開版で上記のデジタルコンテンツを見ることができます。
URLアドレス <http://rikanet2.jst.go.jp/>