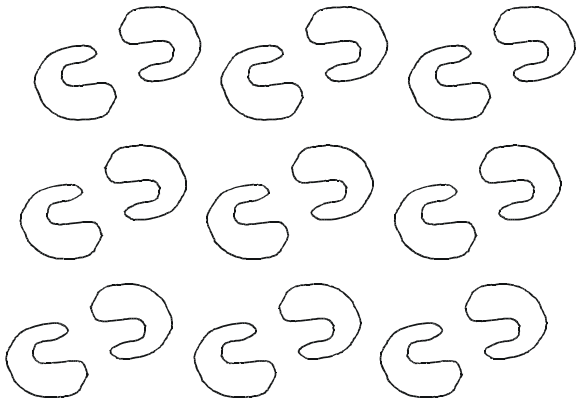


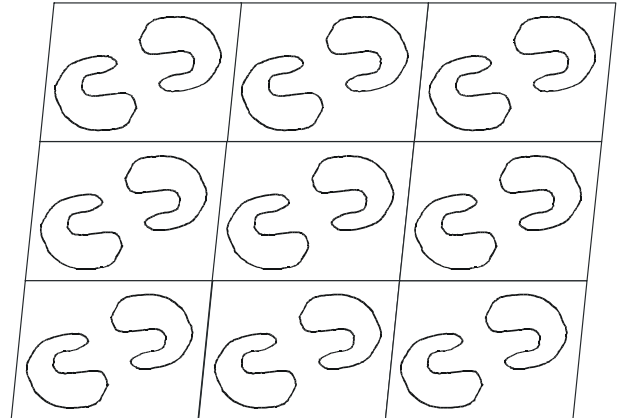
6 固体と結晶の基礎(イオン結晶、金属と半導体の構造と性質)

1) 結晶の基礎

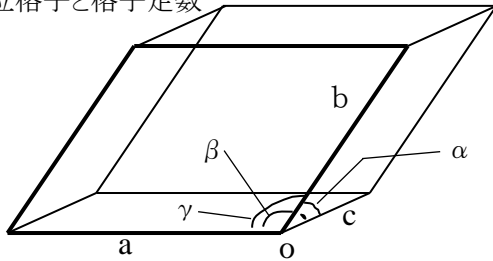
結晶のイメージ



1つの構造単位を単位格子または単位胞という



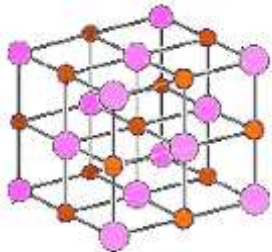
単位格子と格子定数



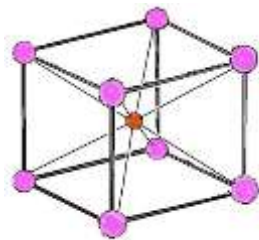
晶系

三斜晶系	$\alpha \neq \beta \neq \gamma \neq 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
単斜晶系	$\alpha = \gamma = 90^\circ \neq \beta$	$a \neq b \neq c$
斜方晶系	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a \neq b \neq c$
正方晶系	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b \neq c$
立方晶系	$\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$	$a = b = c$

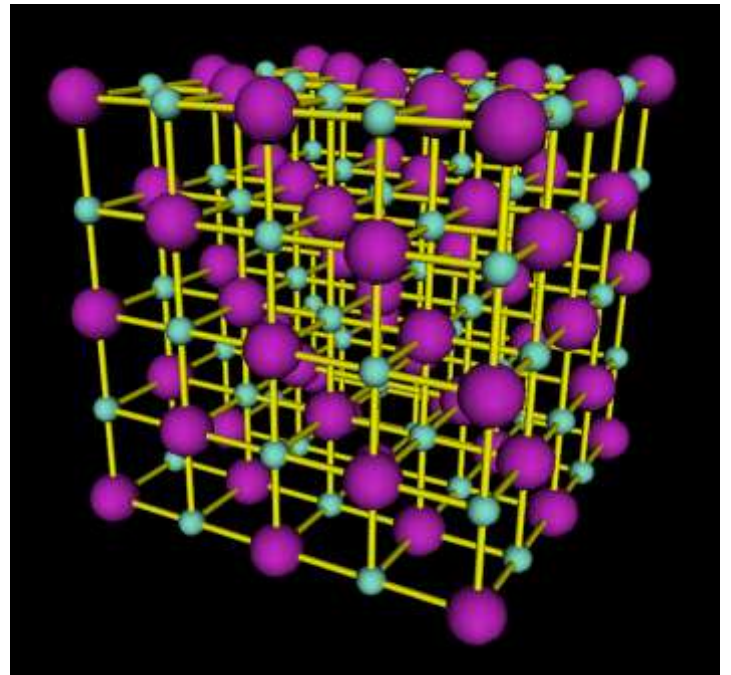
2) イオン結合 正負のイオンの静電引力に基づく



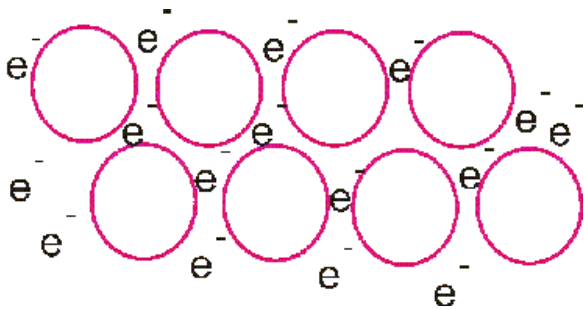
岩塩型(右端図も)



塩化セシウム型



3) 金属結合と金属結晶 自由電子が原子核間の反発を和らげる. 共有結合の一種とも考えられる.

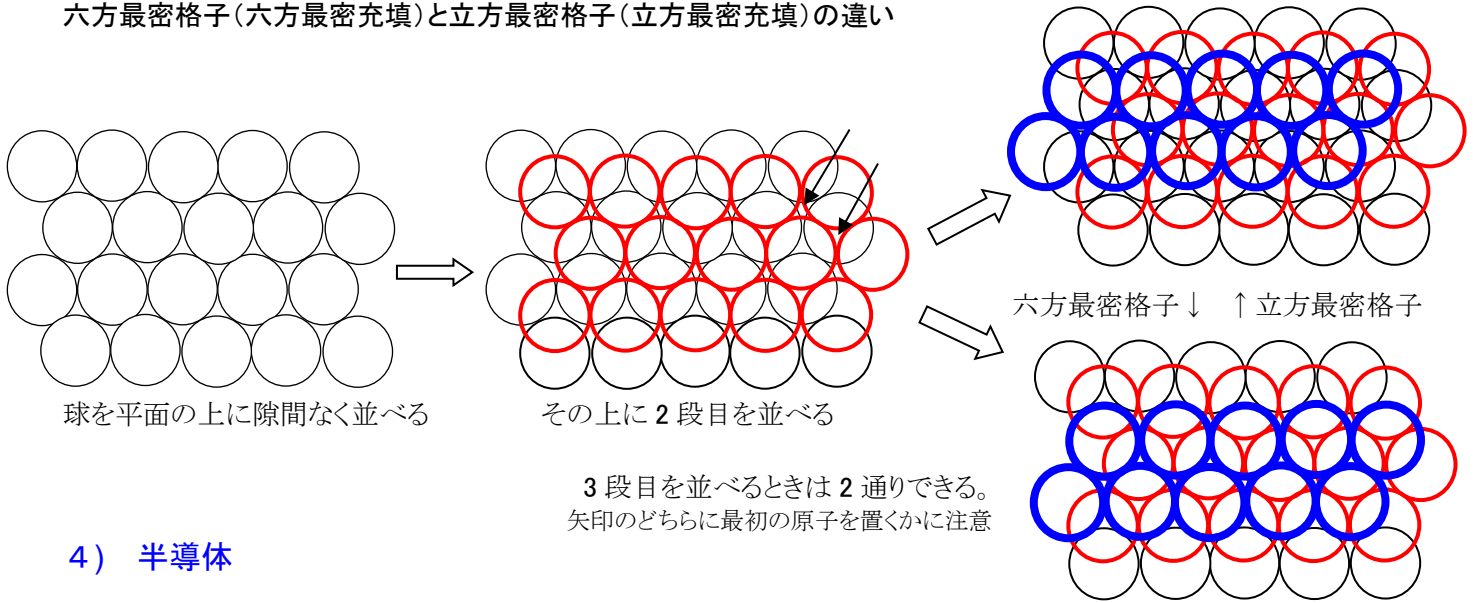


金属の結晶の種類

金属 bcc 体心立方格子、 hcp 六方最密格子、 ccp 立方最密格子

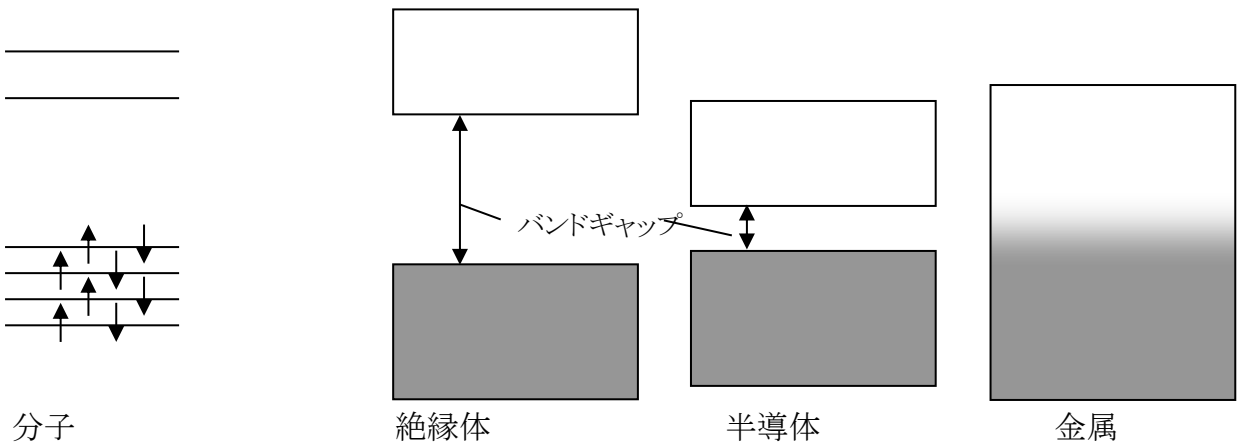
1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14
Li bcc	Be hcp											B	C
Na bcc	Mg hcp											Al ccp	Si
K bcc	Ca ccp	Sc ccp	Ti hcp	V bcc	Cr bcc	Mn	Fe bcc	Co	Ni ccp	Cu ccp	Zn hcp	Ga	Ge
Rb bcc	Sr ccp	Y hcp	Zr hcp	Nb bcc	Mo bcc	Tc hcp	Ru hcp	Rh ccp	Pd ccp	Ag ccp	Cd hcp	In	Sn
Cs bcc	Ba bcc	La hcp	Hf hcp	Ta bcc	W bcc	Re hcp	Os hcp	Ir ccp	Pt ccp	Au ccp	Hg	Tl hcp	Pb ccp

六方最密格子(六方最密充填)と立方最密格子(立方最密充填)の違い



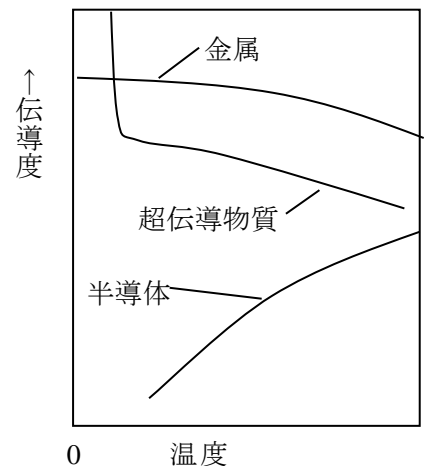
4) 半導体

各種の物質の電子の軌道と電子のバンド



単体と化合物半導体の性質(数字はバンドギャップ/eV)

14族	13-15族	用途	12-16族	用途
C 5.47	GaAs 1.43	高速通信用素子、 発光ダイオード	ZnSe 2.7	発光ダイオード センサ
Si 1.12	GaN 3.4	青色発光ダイオード	ZnS 3.54	発光材料
Ge 0.66	InAs 0.36	フォトダイオード	CdTe 1.5	(太陽電池)
SiC 3.00			HgCdTe 0-1.5	赤外センサ



補足説明

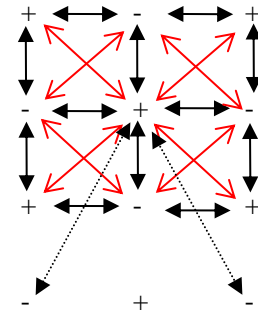
結晶 結晶についてここで少し説明しておきたい。結晶は原子、分子、イオンなどが整然と並んだ構造となっている。ある決まった構造の単位がその構造のまま縦、横、奥行き の 3 方向にずれて(並進して)並んでいった構造であることが結晶の定義である。このときの構造の単位を単位格子または単位胞という。単位格子は 6 つの面からできており、その大きさや形を表すためには格子定数と呼ばれる 6 つの数字(隣り合う 3 辺の長さ a 、 b 、 c とそれらのなす角 α 、 β 、 γ が用いられる。格子定数の間の関係によって結晶を分類したものが(晶系)であり、単斜晶系、斜方晶系、立方晶系などがある。三斜晶系は α 、 β 、 γ すべて直角でない場合、すなわち 3 つとも斜めになっているばあい、単斜晶系というのは 1 つだけ斜めになっている場合を指す¹。斜方晶系というのは紛らわしい用語だが、すべて直角になっているものすなわち直方体の単位格子を示す。単斜硫黄と斜方イオウなどという言葉聞いたことがあるかもしれないが、これはイオウの同素体を表すときに使われ、同じイオウ単体でも分子の並び方が異なり、それによって晶系が異なることを示している。

イオン結合

これに先立って共有結合の考え方について勉強した。それらに比べるとイオン結合は比較的簡単に理解できるように見える。陽イオンと陰イオンの間に静電気力が働くと考えればよい。クーロンの法則によれば q_1c と q_2c の電荷が r の距離離れて存在する場合その間に働く力は

$$\frac{q_1 \times q_2}{4\pi\epsilon_0 r^2}$$

であり、陽イオンと陰イオンの間には距離の二乗に反比例する力が働く。これによって結合が生じると考えればよい。しかし、実際のイオン結晶ではそれほど簡単ではない。右図は塩化ナトリウムの構造の一部で + と - はそれぞれ塩化物イオンとナトリウムイオンを表すが、あるナトリウムイオンに着目した場合最も近い距離にいるのは塩化物イオン(右図では 4 個だが立体的に考えると 6 個)である。これらの + と - イオンの間には引力が生じる。この引力は黒の実線矢印で示してある。しかし、それより少し離れた距離の所には同じ電荷のナトリウムイオンがいて、これらとの間には反発が生じる(赤矢印)。さらに遠いところにはまた塩化物イオンが入るために引力(黒点線矢印で一部を示してある)が生じ、……となって、結晶の中で考慮すべき引力と反発力は非常にたくさんある。つまり結晶の中にはイオン間で引き合う力と押し合う力が多数存在することになり、これらをすべて考慮することが必要である。実はこのすべてを考慮する計算はめっちゃくちゃは難しい。(無機化学の少し詳しい教科書には出ている) その結果全体を考慮すると引力の効果が反発力の効果を上回るために、原子は結晶を形作っていることが分かる。(もし逆なら結晶にならず原子はバラバラに吹っ飛んでしまうはず)



金属結合と金属固体の構造

金属結合は共有結合の特殊な形とも考えることができる。通常の共有結合と違う点は①無数の原子が結合していると見なせる点、②結合に係わる電子が特定の原子間に存在するのではなく、多数の原子内に共有されており、自由に動ける点(非局在化という)である。この自由に動ける電子(自由電子)が、原子核間の反発をやわらげ金属全体の結合を作っているのであるが、この存在が金属の性質(電気伝導性、熱伝導性がよいこと、ぴかぴか光っていることなど)にも関係している。

金属の固体は、金属結合によって結晶を作ったものである。金属の結晶の代表的な構造には、体心立方格子と立方最密格子と六方最密格子の三種類がある。どの金属がどの結晶格子になるかは表に示したとおり。ただし、同じ金属でも温度等の条件によって異なる格子となる場合もある。表に示したのは通常の状態(室温、1 気圧)の状態である。

最密格子とは球状の原子を隙間なく立体的に並べた状態を表し、一つの原子のまわりには十二個の原子が接していることになる。最密充填という言い方もある。この最密格子には上に述べた二種類(立方と六方)がある。いずれも机の上にピンポン玉のような原子をびっしり並べていくことは同じである。机の上に第 1 番目の層となるピンポン玉をびっしり並べ、その上に第 2 層を並べる。第 2 層は第 1 層のピンポン玉の真上ではなく、ずらした位置(第 1 層の三つの互いに接する玉の作る正三角形の真ん中の直上)に置くことになる。ここまではどちらの格子も同じ

¹ 厳密には直角かどうかではなく、対称性で判断されるのだが、一般にはこのような基準で判断されている。

だが、第3層を第1層の真上に置く構造が六方最密格子、ずらしておくやり方が、立方最密格子となる。表を見て分かるとおり、体心立方(最近接原子は8個で最密格子よりはスカスカしている)を含めた3種の構造でほとんどの金属元素単体の構造を描くことができる。

半導体

ここで半導体の説明を少ししておこう。半導体とは字のごとく金属と絶縁体の中間の電気伝導性を持つ物質である。導電率は下記の通りであり、金属と絶縁体の中間の値を持っているが、この導電率は温度や不純物などによっても大きく変わるので、これらの値を持って半導体というのは必ずしも正しくはない。ケイ素 2.5×10^{-4} ゲルマニウム 2.2×10^{-4} 黒鉛 3×10^4 アルミニウム 4×10^7 石英ガラス $1 \times 10^{-17} \text{m}^{-1} \cdot \Omega^{-1}$ 。

分子のまわりには電子の軌道(分子軌道)があることについては以前簡単に触れた。固体は多数の原子からなる分子とみなすこともできなくはない。よって非常にたくさんの電子の軌道があり、それらはエネルギー的に密に存在するので、事実上多数の軌道が連続したエネルギーを持って存在すると考えることができる。これを電子のバンドという。絶縁体と半導体では、電子の詰まったバンド(価電子帯)と電子が全く入っていない(空の軌道に相当する)バンド(伝導帯)があり、これらの間のバンドのエネルギー差をバンドギャップという。バンドギャップは半導体などの性質を考える上で最も重要な数値である。絶縁体はバンドギャップの値が非常に大きくなっている。金属は、バンドギャップがなく、価電子帯と伝導帯の区別はないため、電子は(バケツの途中まで水が入っているような状況で)途中まで詰まった状況となっている。金属と半導体の性質として目立つ差は、電気伝導度の温度依存性である。金属は温度上昇と共に電気伝導性が低くなり(原子の振動が大きくなって電子の移動を妨げる)、半導体は逆に温度上昇と共に電気伝導性が良くなる。これは温度が上がると上のバンドに電子が少し飛び上がることができるようになるためである。

ケイ素、ゲルマニウムなどの14族元素の単体は半導体として最もよく知られている。その中で最もよく用いられているのがケイ素(silicon)であり、シリコンバレーとかシリコンアイランドとかいう地名は半導体産業のさかんな土地を表している。我々の身の回りの電気、電子製品はケイ素をベースとするICチップが多数使われている。14族単体以外に13族と15族を組み合わせた化合物や12族と16族の化合物も半導体として用いられる。バンドギャップが $1 \text{eV} (= 1.6 \times 10^{-19} \text{J})$ 程度のものが半導体となる。13族は14族より価電子が1つ少なく、15族は価電子が1つ多いため、13-15族化合物は14-14族の組み合わせと電子数が等しいことになり、14族単体と似た性質を持つことになる。12-16族半導体も同様である。これらは表に示したように様々なバンドギャップをもち、多数の素子として応用されている。青い色を出す発光ダイオードを作るためには広いバンドギャップをもつ半導体が必要である。そこで GaN がその材料として使われているが、当初この材料を製造することは極めて困難とされていた。この難題を解決したのが赤崎勇氏、天野浩氏、中村修二氏の3氏であり、この功績に対して2014年のノーベル賞が授与されたのである。

問題

1. イオン結合の生じる理由は？
2. 金属結合はどのような結合か。
3. 金属結晶の種類をまとめよ。
4. 半導体のバンドギャップとは何か。
5. 化合物半導体がどのようなところで実際に使われているか調べて見よ。