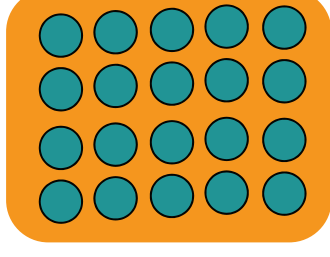


第4回 共有結合性結晶とバンド構造

化学C-4-1

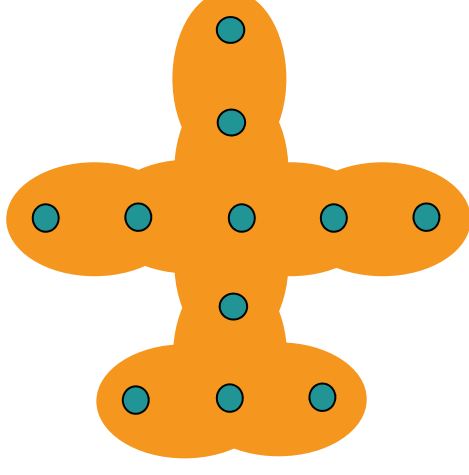
4.1 共有結合性結晶

- 結合・構造
- 性質



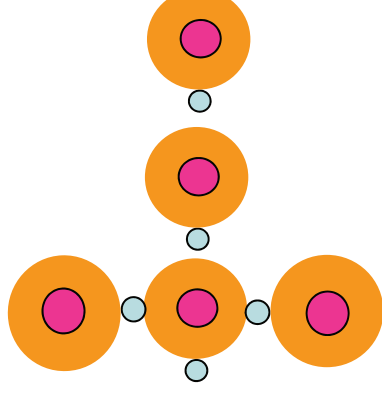
4.2 エネルギーバンド

- 電子のエネルギー
- エネルギーバンド
- フェルミ準位
- 状態密度
- エネルギーバンドによる分類



4.3 半導体の基礎

- 真性半導体
- 不純物半導体
- 半導体の接合



4.1 共有結合性結晶 (covalent crystal) (共有結合によって構成された結晶)

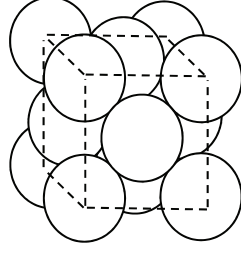
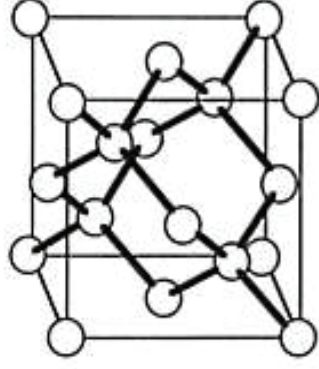
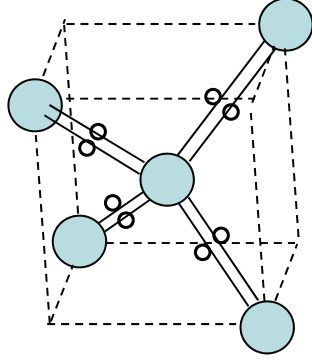
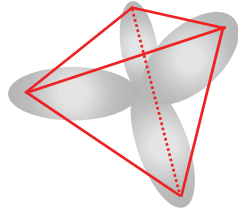
化学C-4-2

●結合・構造

すべての結合が sp^3 混成軌道

→ 結合に方向性がある・隙間の多い構造

sp^3 混成軌道



ダイヤモンド構造 配位数: 4

●性質

高融点・低電気伝導性・高熱伝導性・高硬度・溶媒に不溶
層状や線状構造では性質に方向性(→分子結晶)

	共有結晶	イオン結晶
結合エネルギー	大	大
配位数	少	多～中
融点・沸点	非常に高い	中～高
電気伝導性	非常に小	小
熱伝導性	大	小
硬度	非常に大	小～大
溶解性	不溶	劈開性 可溶(極性溶媒)

	C (ダイヤモンド)	Si (ダイヤモンド構造)
--	------------	---------------

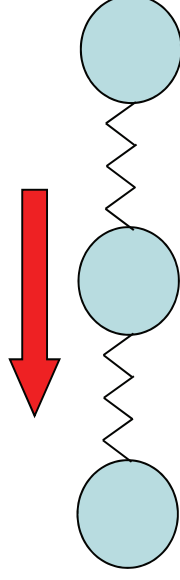
融点	3550°C	1410°C
----	--------	--------

沸点	4800°C	2360°C
----	--------	--------

比電導度	$10^{-14} \text{ Scm}^{-1}$	10^{-5} Scm^{-1}
------	-----------------------------	----------------------------

モース硬度	10	7
-------	----	---

熱伝導性

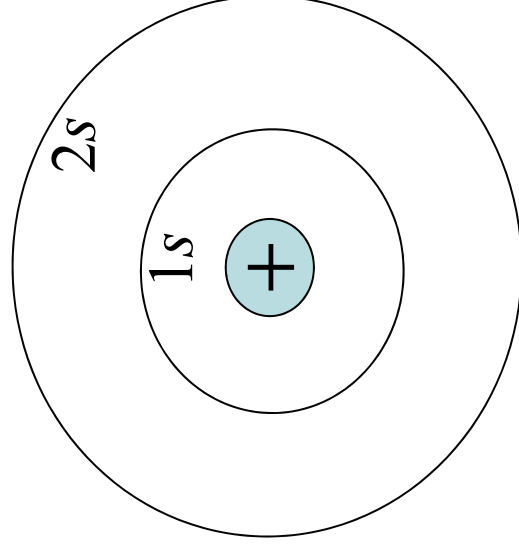
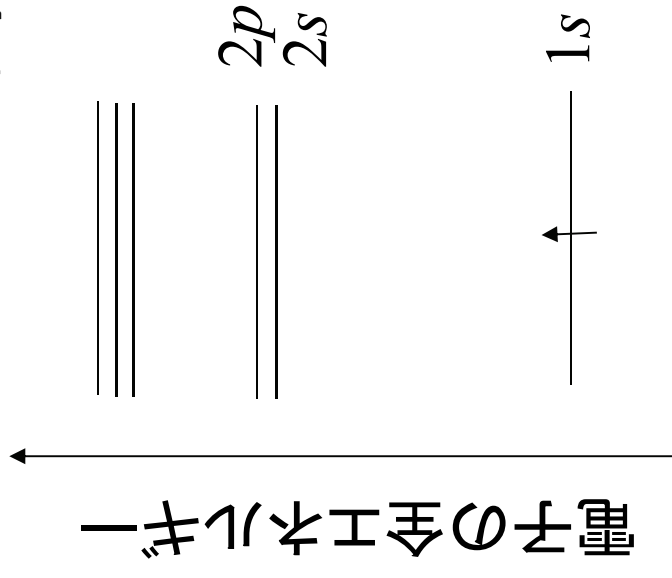


4.2 エネルギーバンド

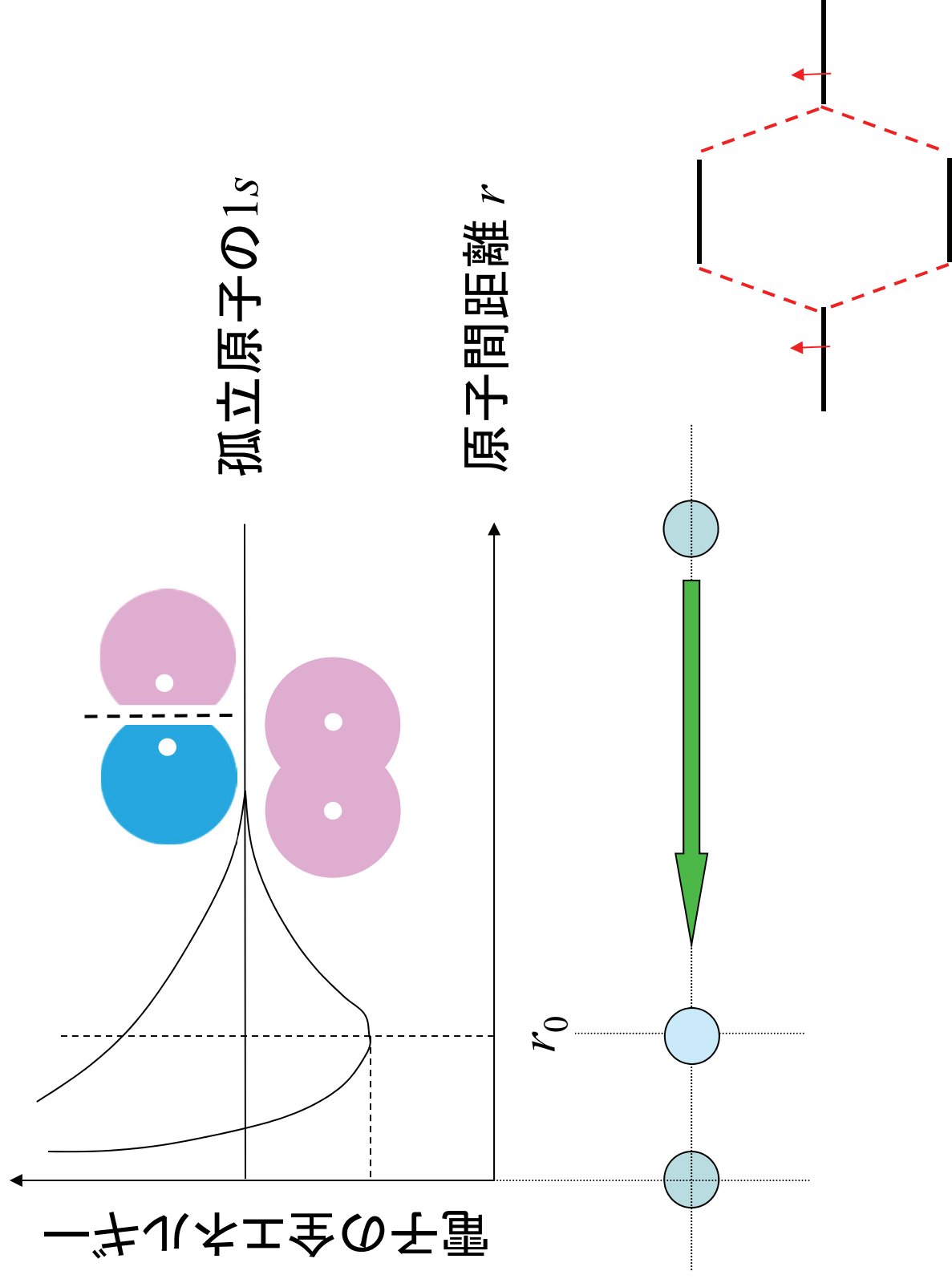
●電子のエネルギー

- 孤立した原子では不連続

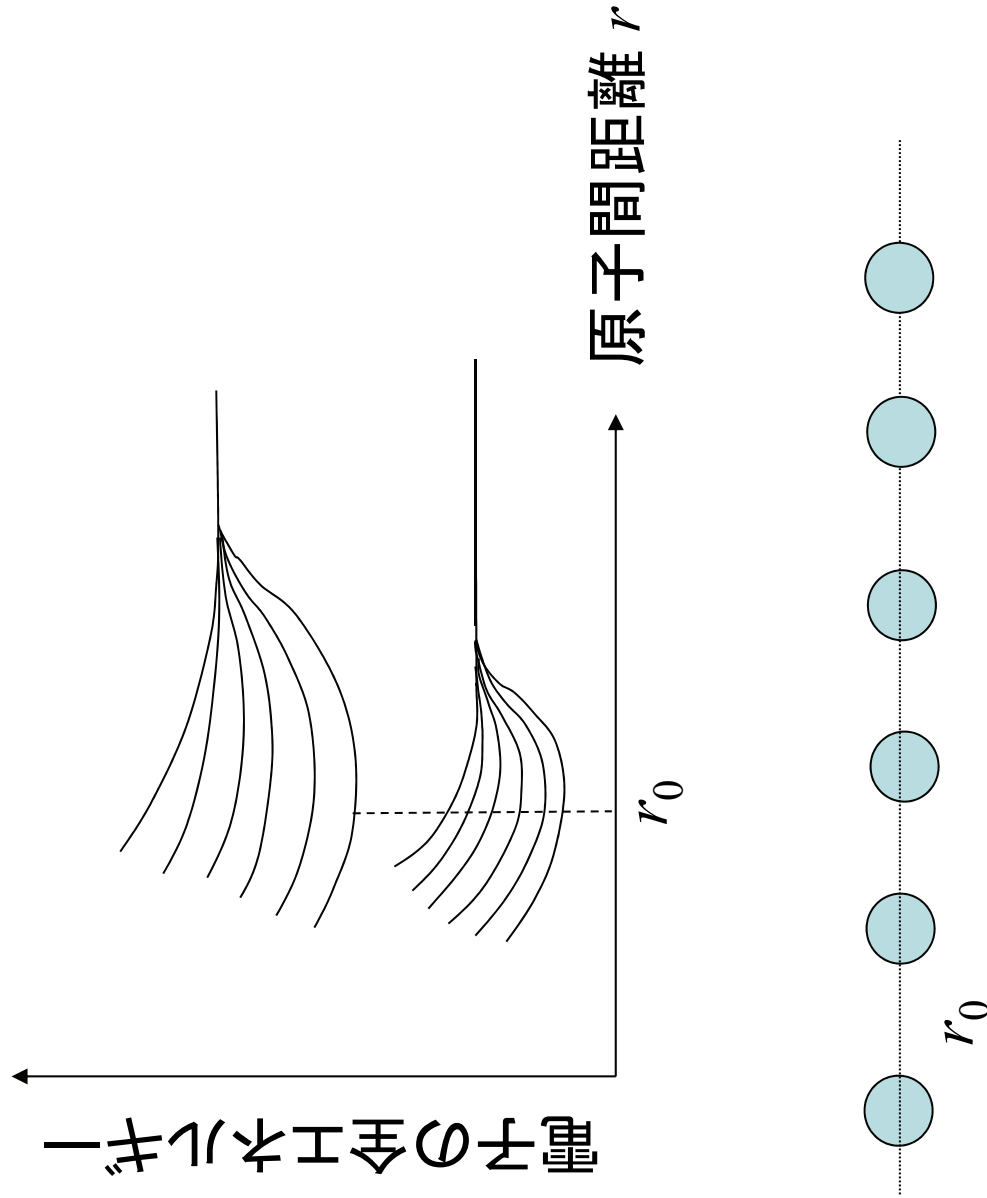
化学C-4-5



- 2個の原子が近づくとエネルギー準位が分裂

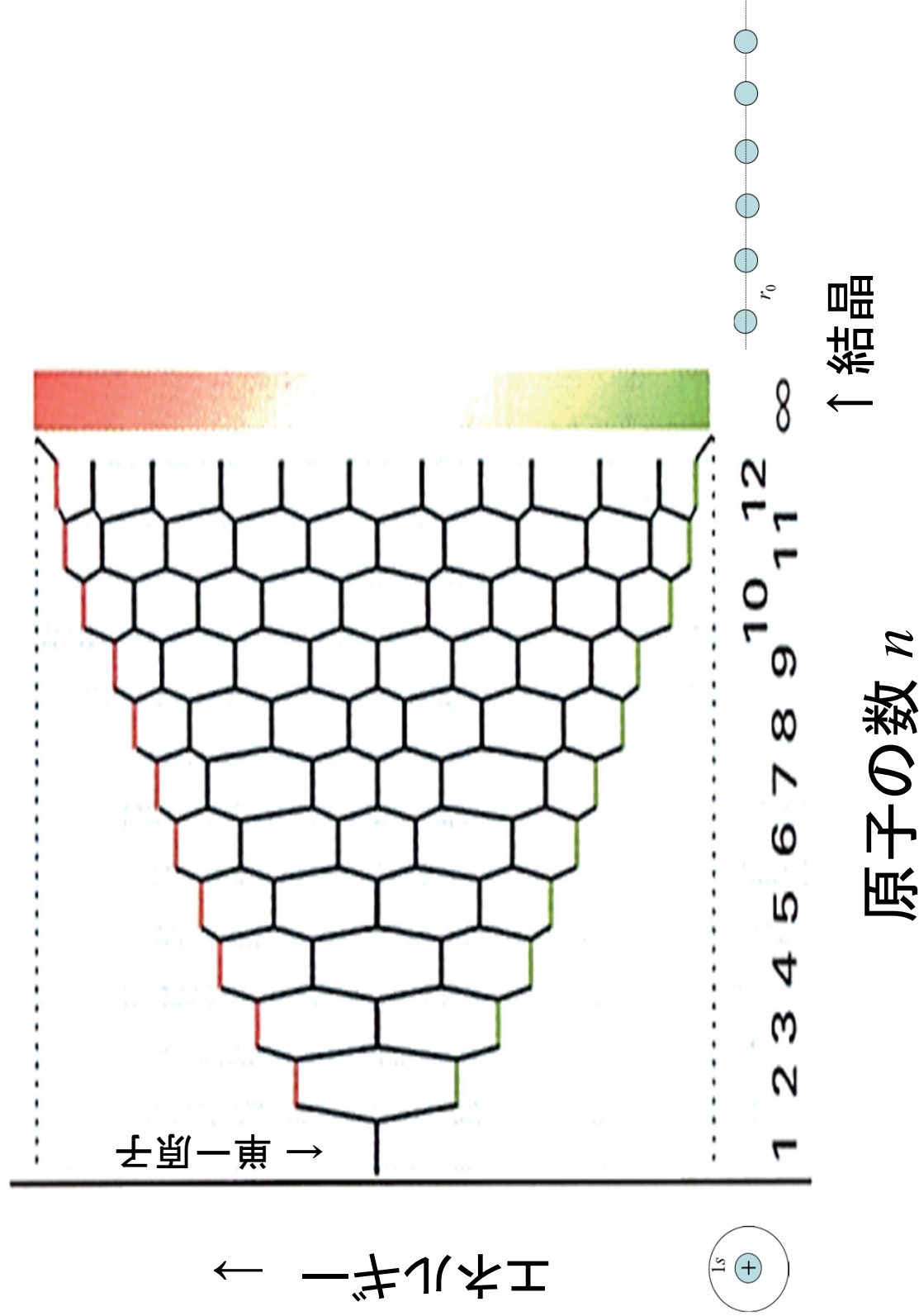


- 6個の原子では6個に分裂



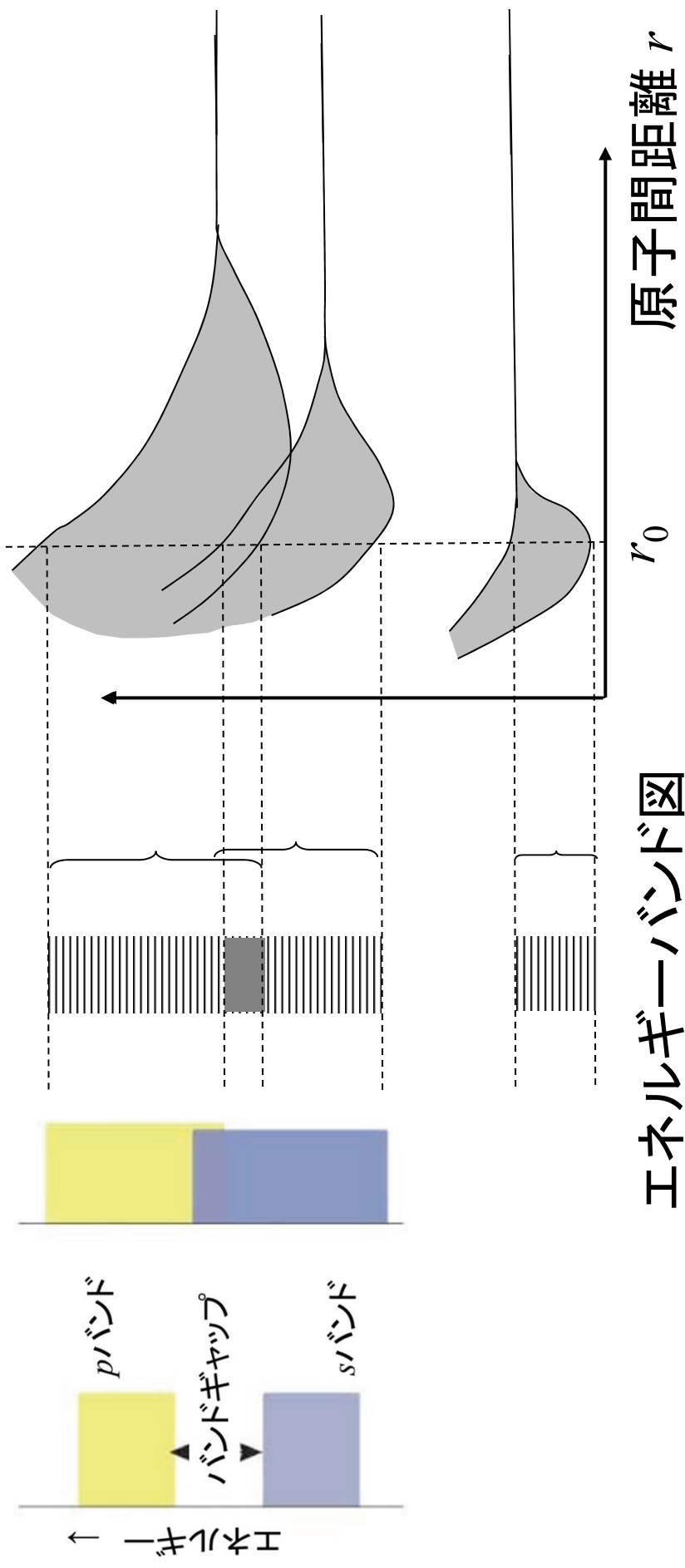
• n 個の原子では

バンド化

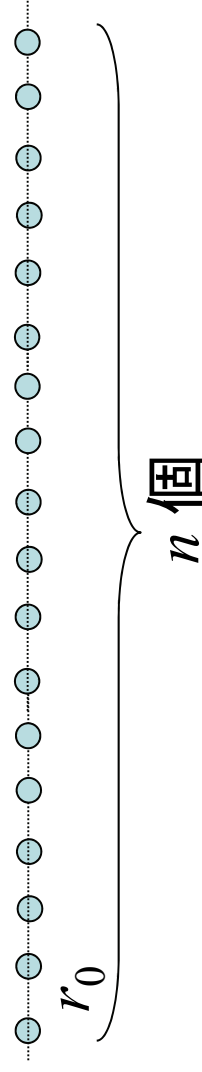


●エネルギーバンド

- 結晶ではエネルギー準位は連続的に変化→エネルギーバンド(帯)

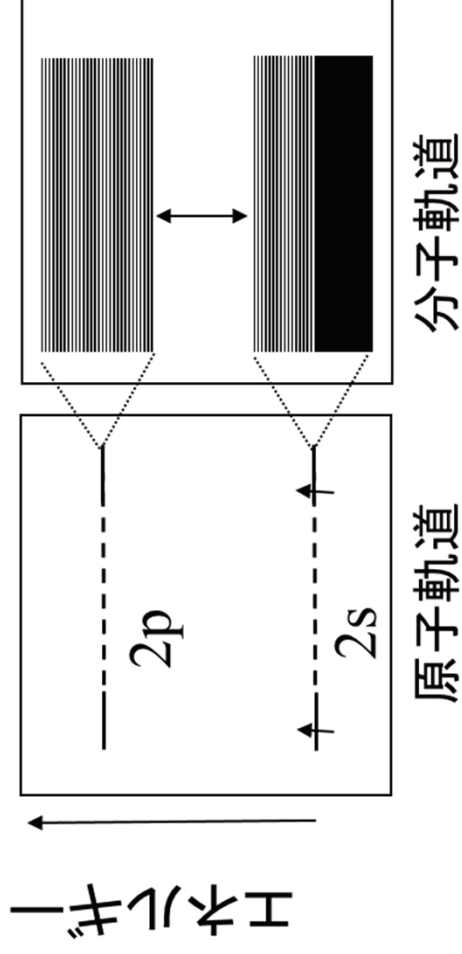
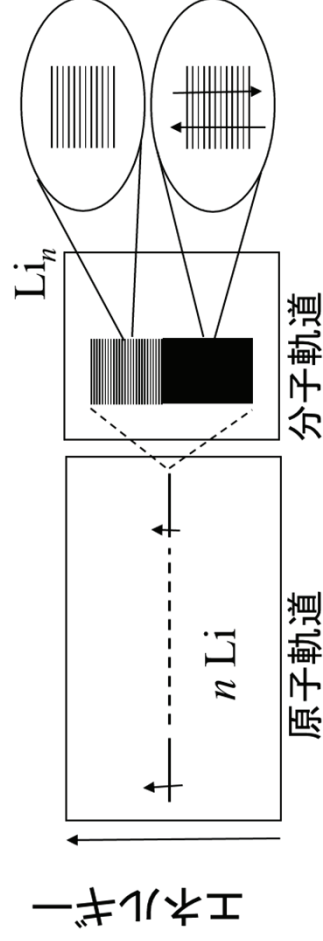
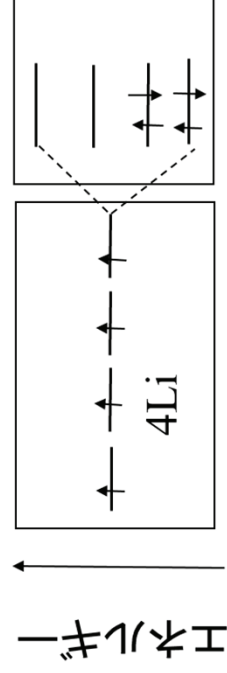
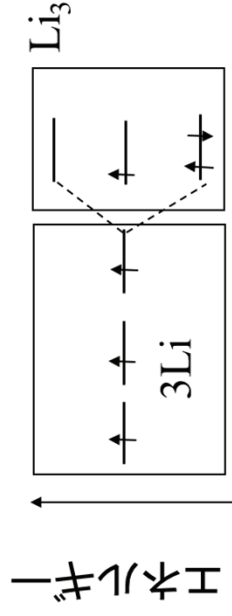
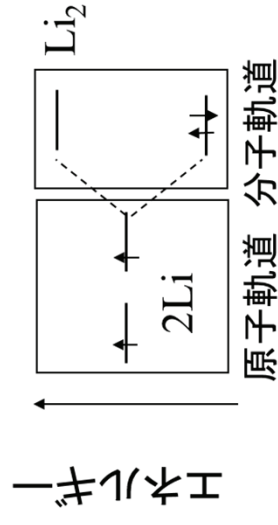


エネルギーバンド図



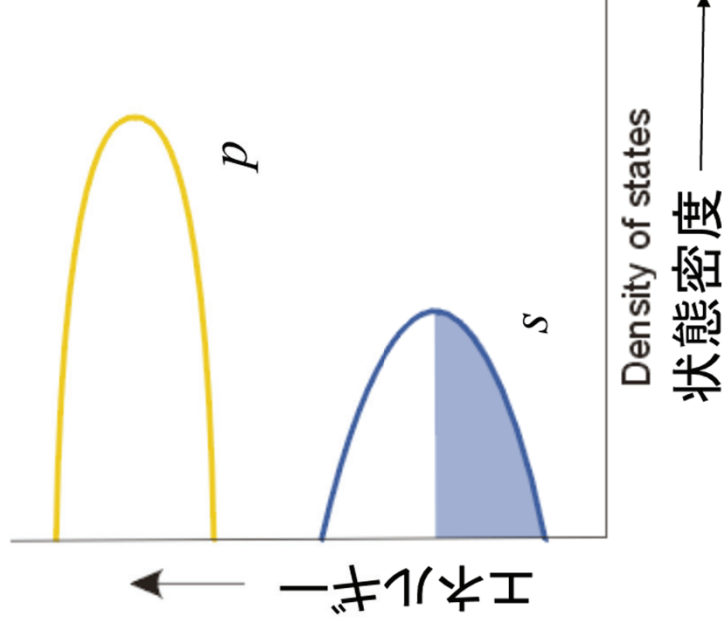
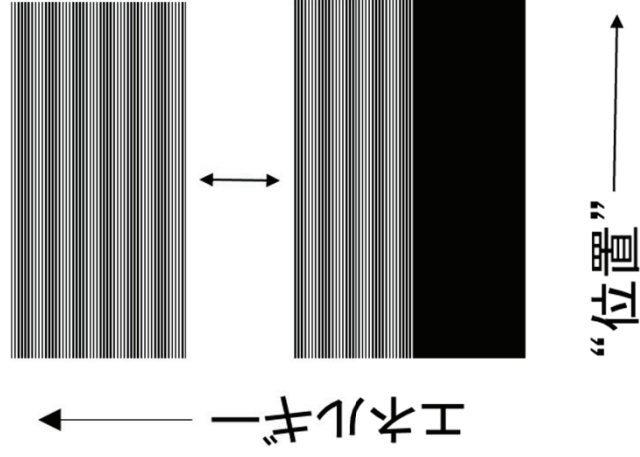
●フエルミ準位

・金属(Li)の場合

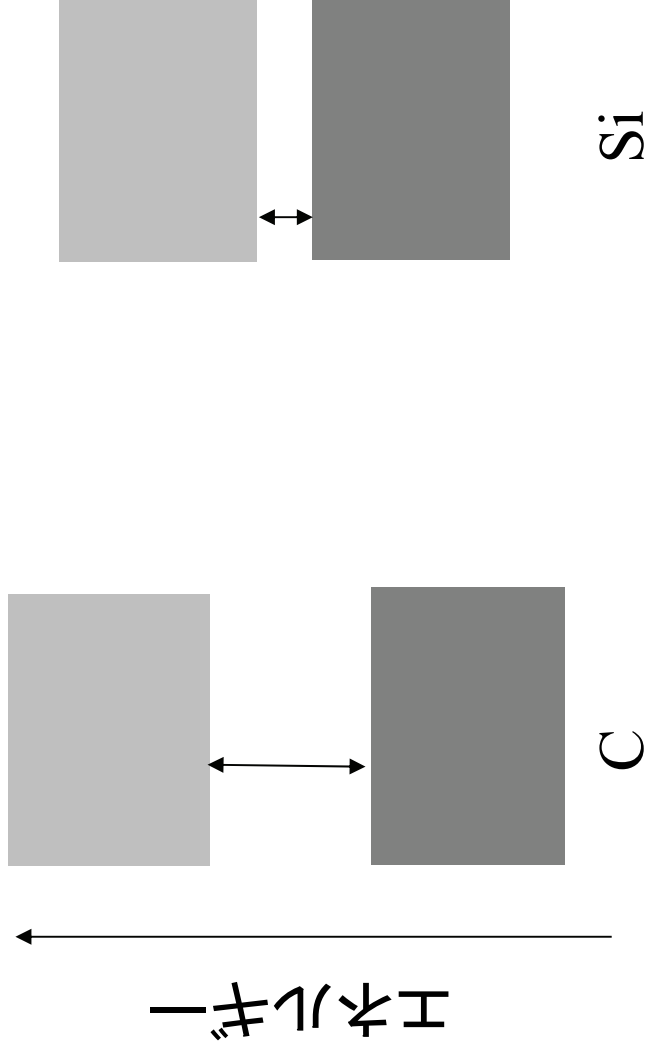
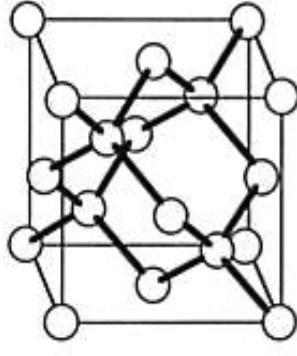
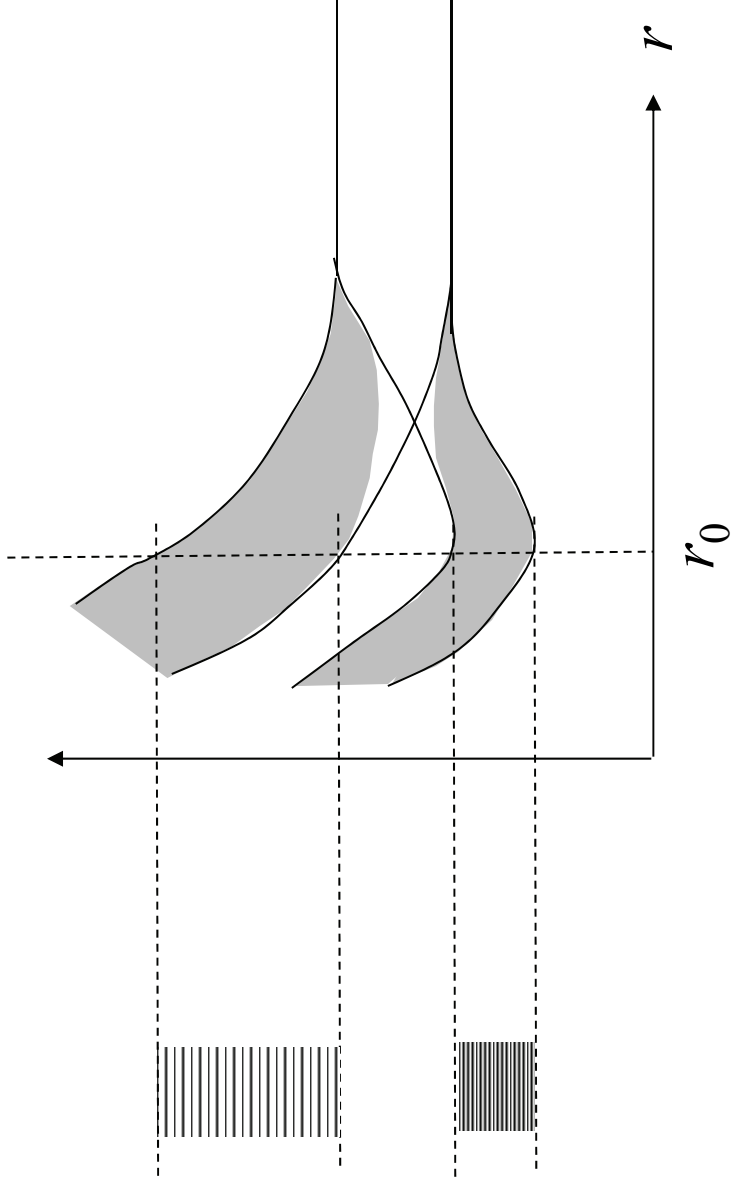
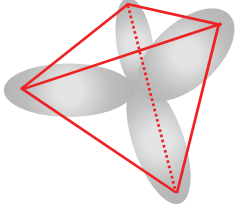


●状態密度 (density of states)

あるエネルギー幅に含まれるエネルギー準位の数



sp^3 混成軌道

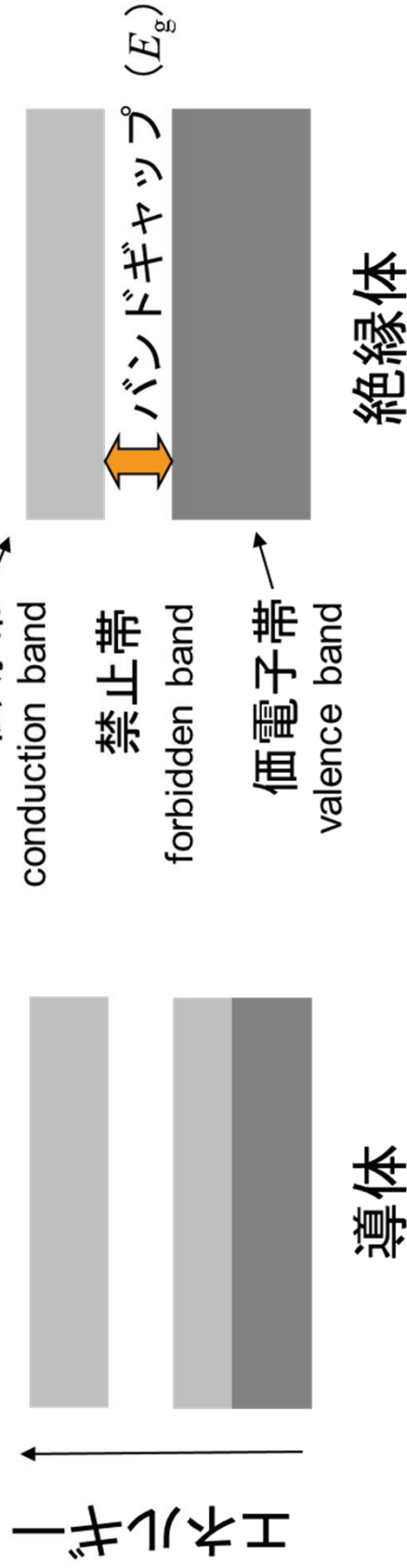


●バンドギャップによる分類

元素	E_g (kJ mol ⁻¹)	電気伝導率 (Scm ⁻¹) 25°C
C (diamond)	528 (5.47 eV)	10 ⁻¹⁴
Si	108 (1.12 eV)	10 ⁻⁵
Ge	65 (0.67 eV)	10 ⁻²
α -Sn	< 10	

電子ボルト(eV)
1 eV = 1.602 × 10⁻¹⁹ J

$1 \text{ eV} = 9.6 \times 10^4 \text{ J/mol}$



- ・ 半金属元素 (metalloid)

$\text{Sn} \rightarrow \text{Ge} \rightarrow \text{Si} \rightarrow \text{C}$ (diamond)
外殻電子は放出されにくい

陽イオンになりにくくなる



共有結合をする傾向が現れる



エネルギーを与えられないと
自由電子の性格を持たない



非金属元素と金属元素の中間に位置する
半金属元素は半導体的性質を示す

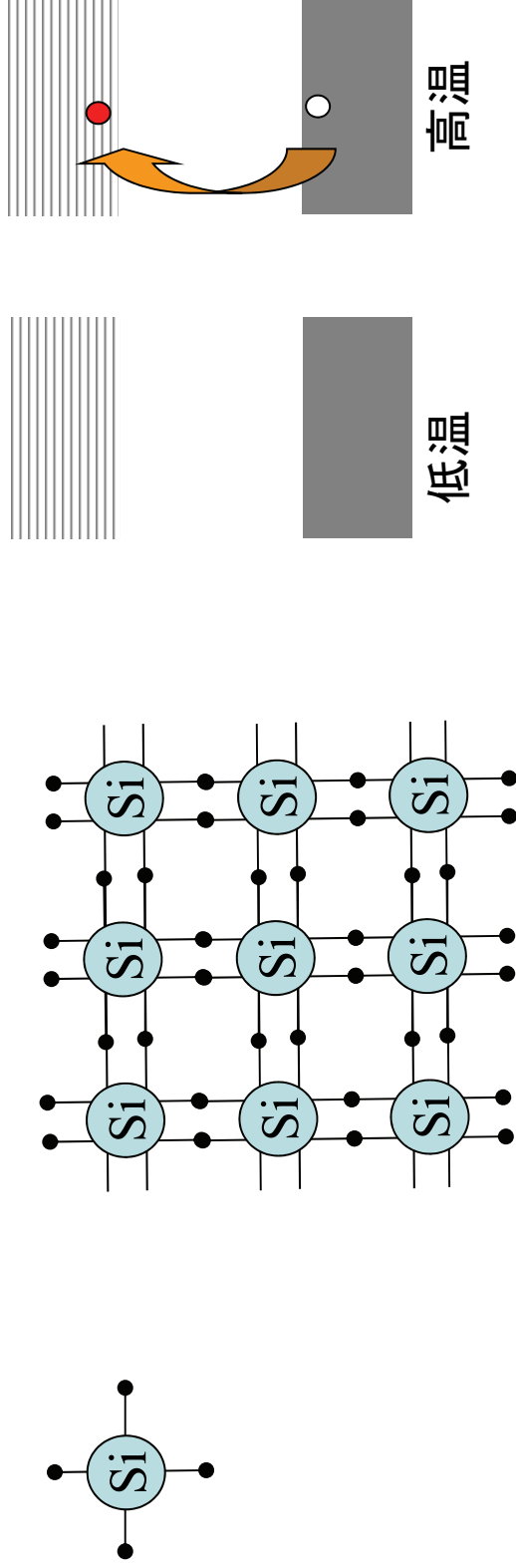
4.3 半導体の基礎

● 真性半導体 (intrinsic semiconductor)

バンドギャップが小さい

熱エネルギーによって電子が伝導帯へ移動
温度を上げると電気伝導性が増加

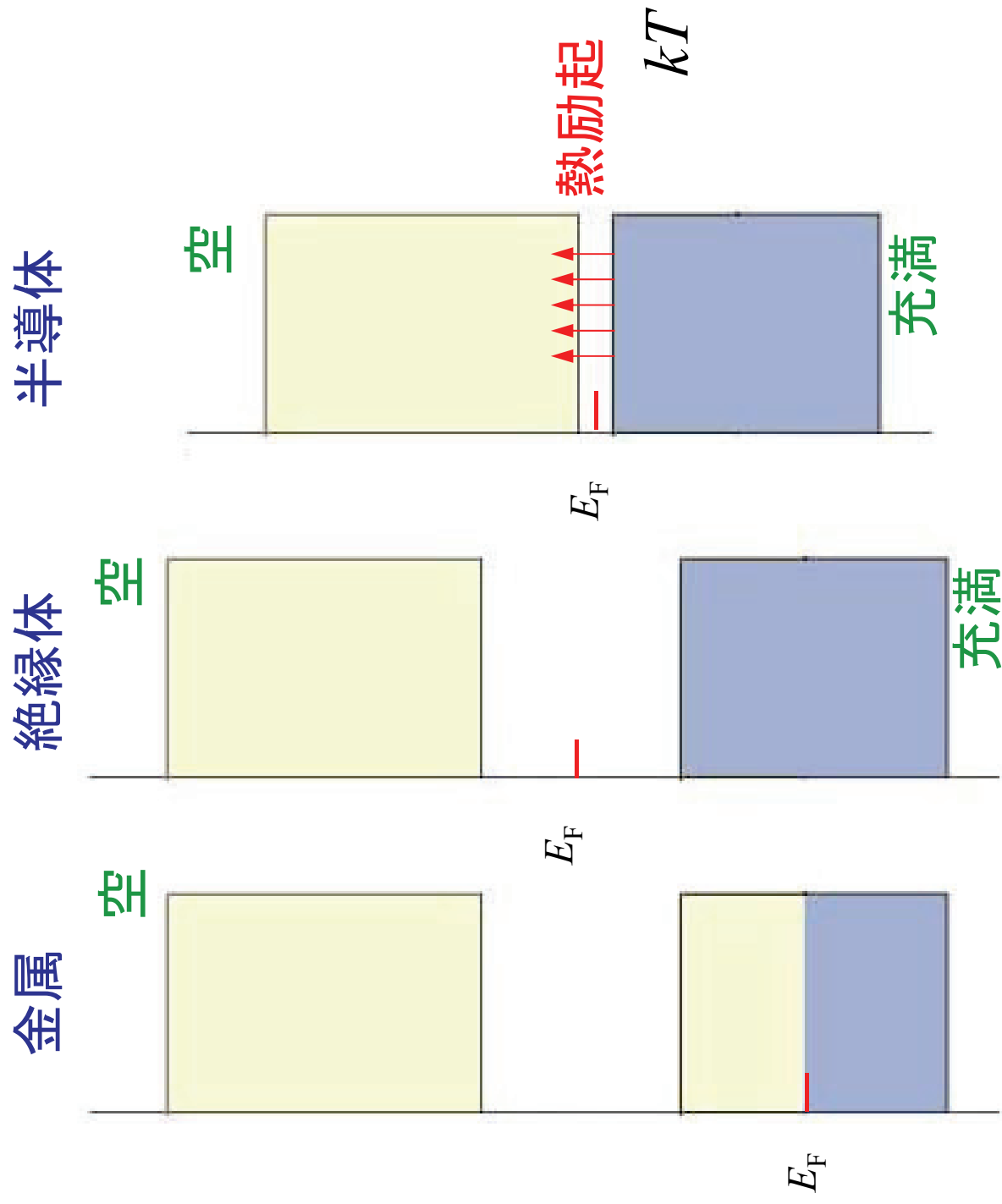
電荷担体(キャリアー(charge carriers)) : ____ (negative electrons)
____ (positive holes)



• 電気伝導率

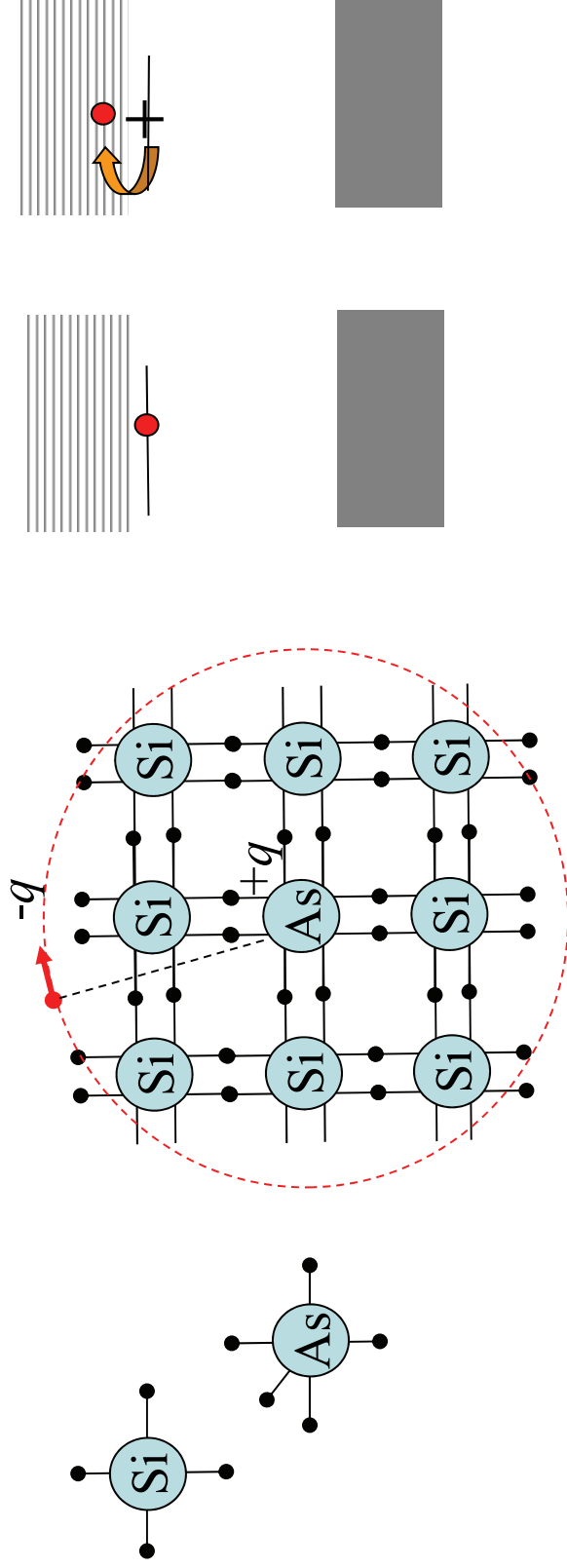
$$\sigma = \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_a}{kT} \right] \approx \sigma_0 \exp \left[-\frac{E_g}{2kT} \right]$$

E_a : 活性化エネルギー (アレニウス型)
 E_g : 禁制帯幅
 k : ボルツマン定数
 kT (約 25 meV, 298 K) に近いと
 充満帯から空バンドへ電子が熱励起
 熱励起と再結合が均衡
 $kT = 4.1 \times 10^{-21} \text{ J} \quad (2.5 \text{ kJmol}^{-1})$

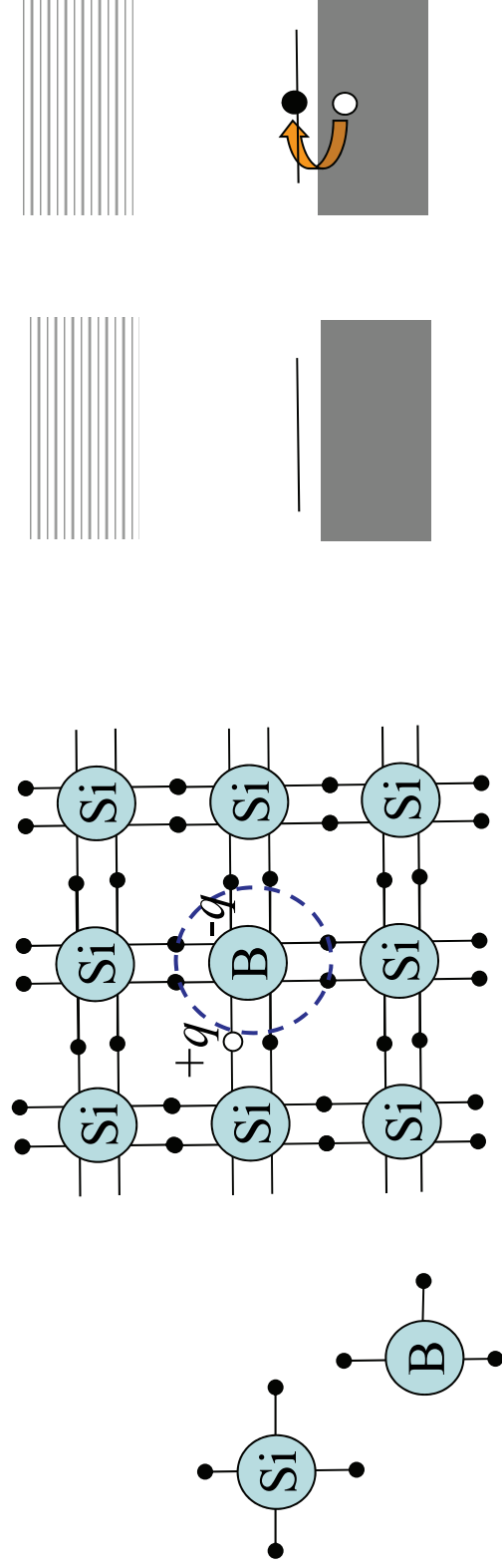


●不純物半導体 (extrinsic semiconductor) 化学C-4-17

• n型半導体 4価のSi結晶に5価の原子(ドナー(donor))を添加 キャリアーは



• p型半導体 4価のSi結晶に3価の原子(アクセプタ(accepter))を添加 キャリアーは

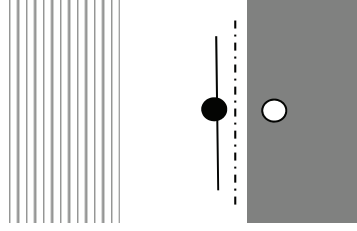


●半導体の接合

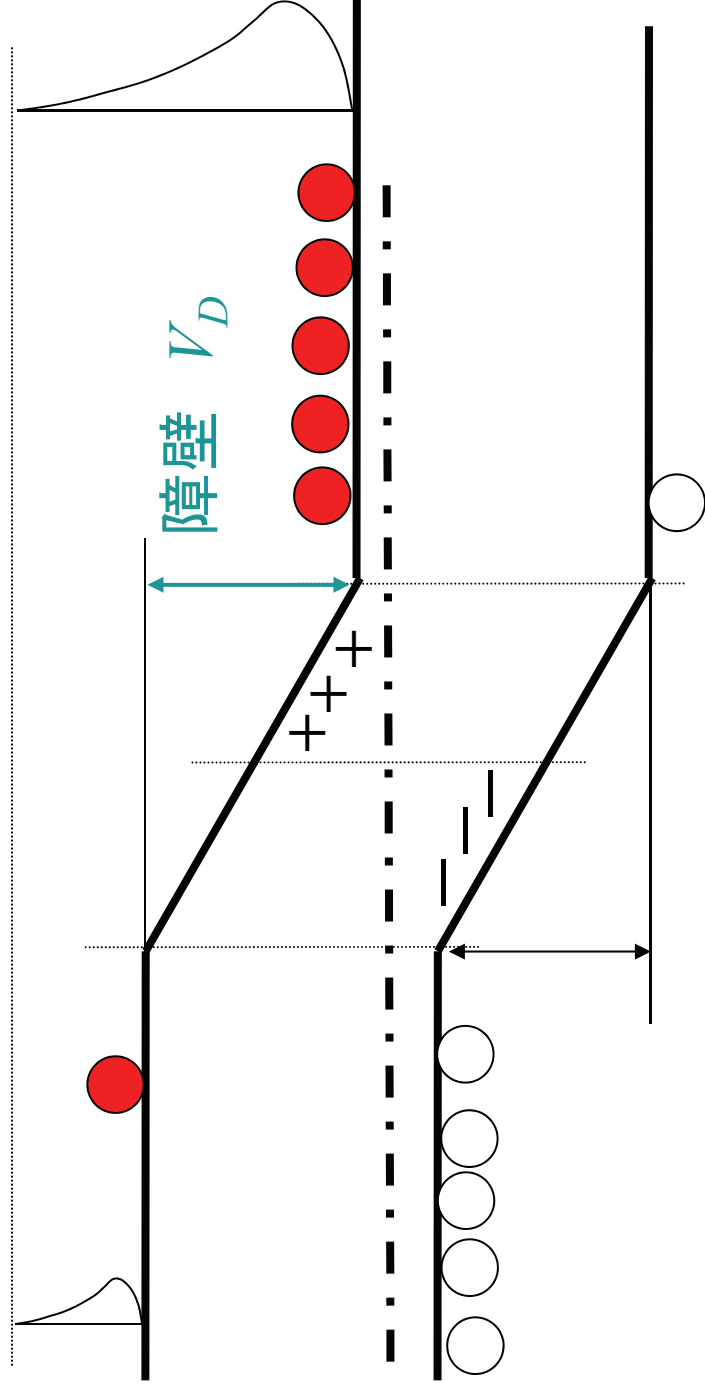
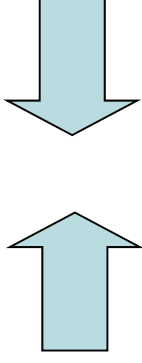
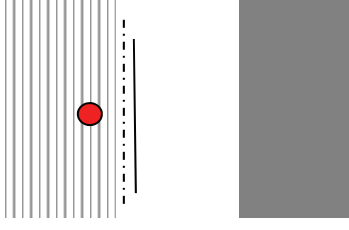
化学C-4-18

p-n接合

p型

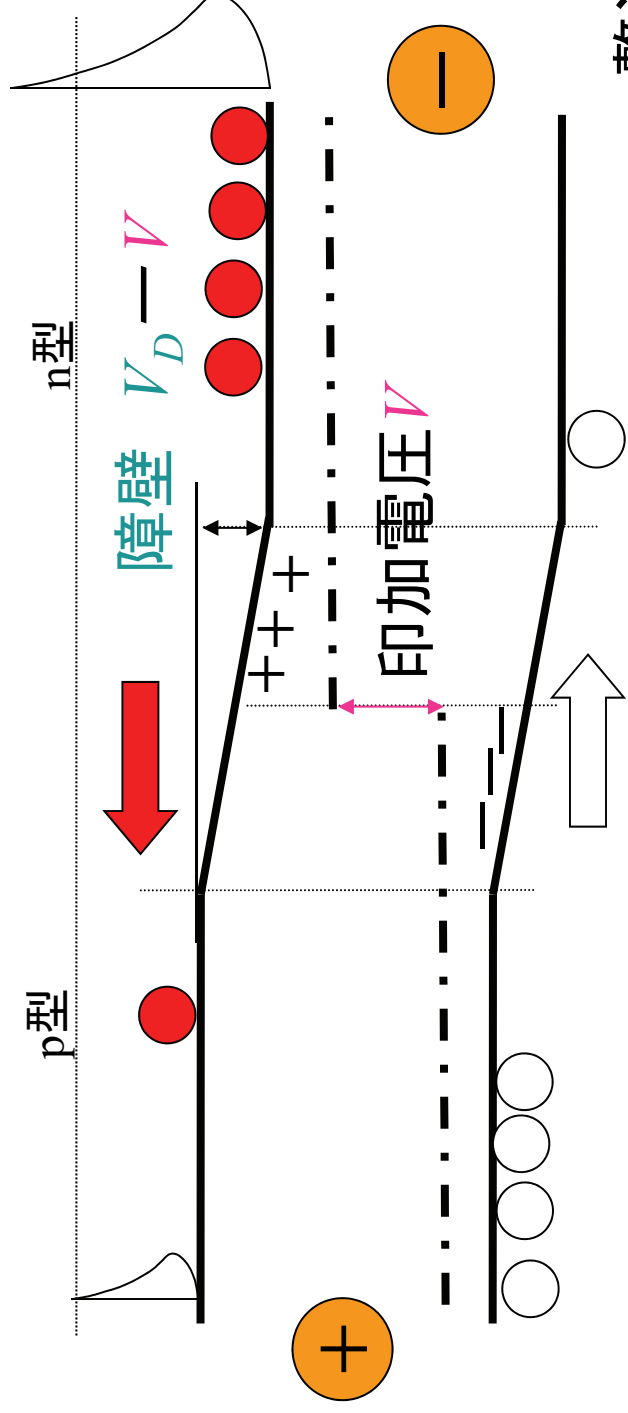


n型



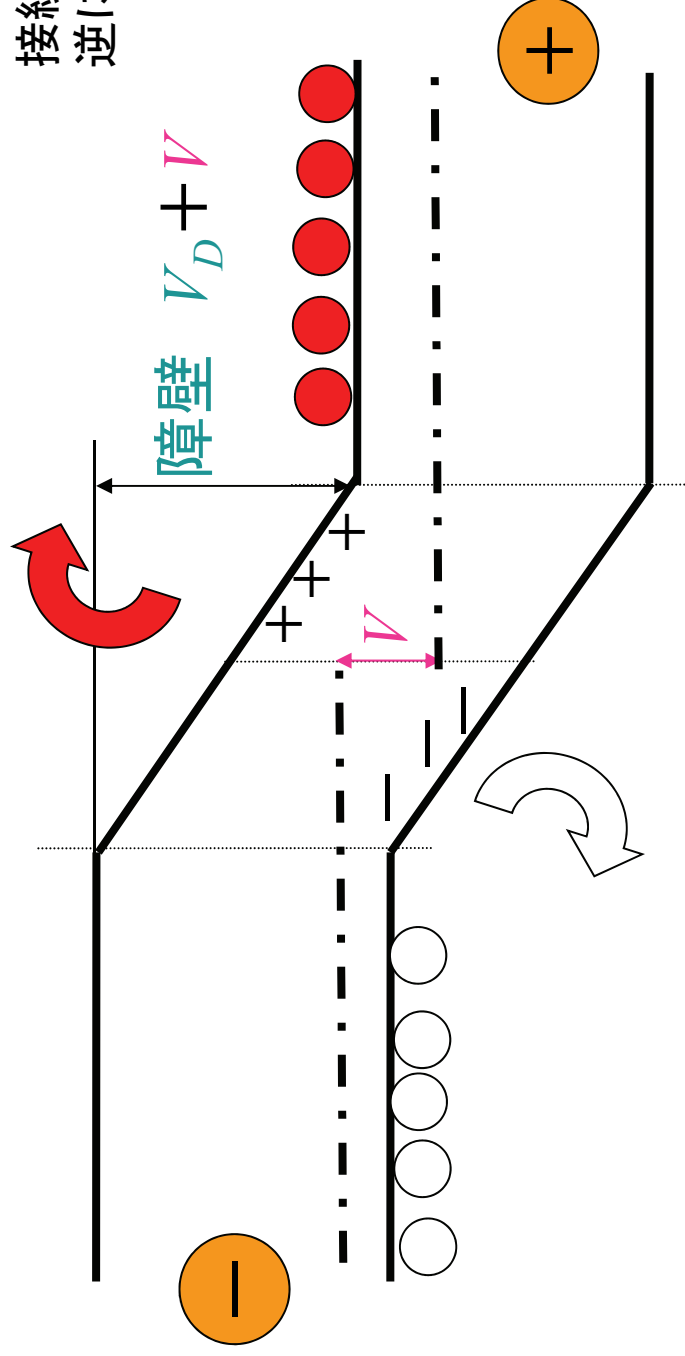
p型

n型

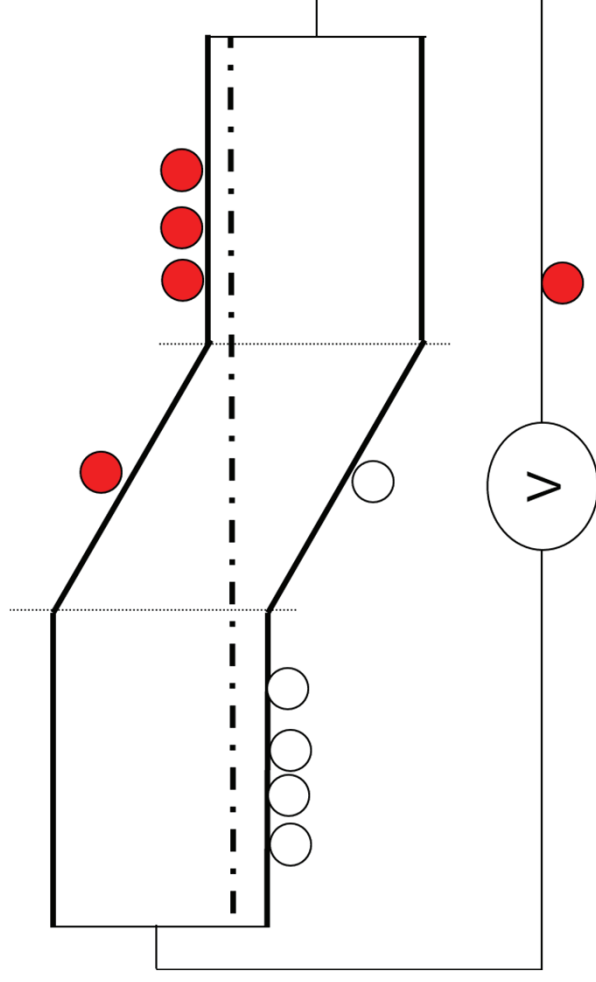


・整流作用

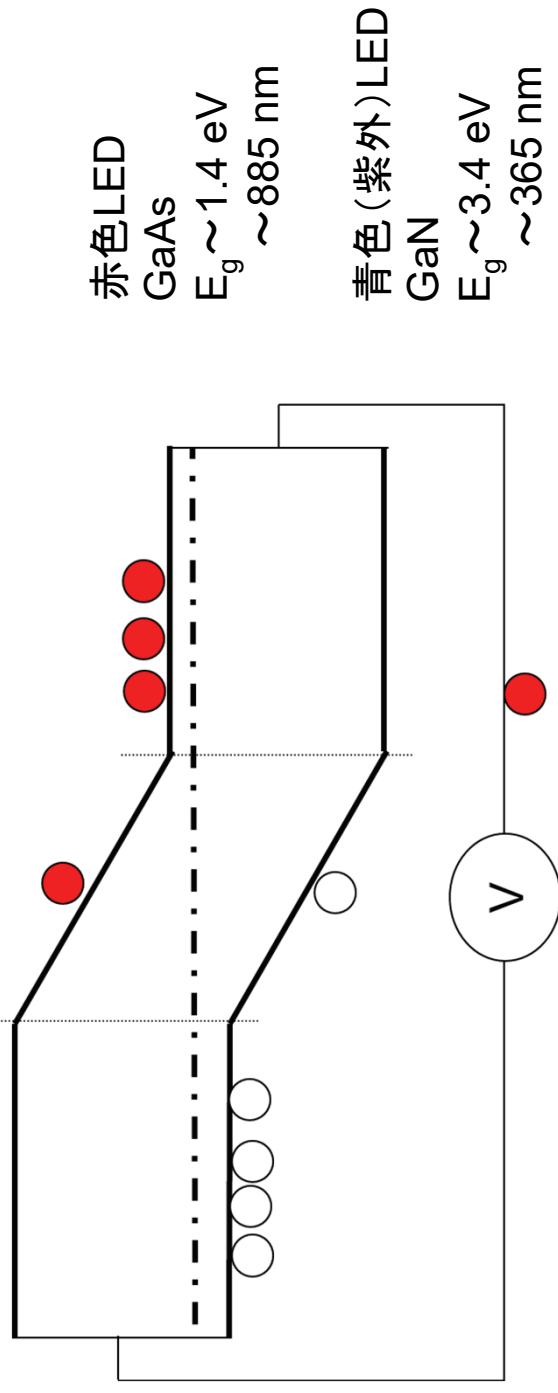
n型に(-) p型に(+)電源を接続すると電気が流れる。逆にすると、電気は流れない。



• 光起電力デバイス(太陽電池)



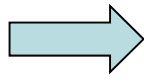
• 発光デバイス(LED、半導体レーザー)



•半導体のn-p-n接合・p-n-p接合(トランジスター)

化学C-4-21

電気信号の増幅作用
スイッチング



コンピュータの基礎

