

無機固体化学

2006年度前期

4/6~9/30 金曜5時限 (16:15~17:45)

工学 A-108 教室

講師: 神谷利夫

所属: 東京工業大学 応用セラミックス研究所

住所: 〒226-8503

横浜市緑区長津田町4259 メールボックスR3-4

居室: すずかけ台キャンパス J1棟6階 615号室

電話: 045-924-5357

E-Mail: tkamiya@mssl.titech.ac.jp

ホームページ: <http://lucid.mssl.titech.ac.jp/>

最初に確認：材料科学・材料工学の目的

- ・物質と材料の違い：人に役に立ってはじめて「材料」

趣味で物性・構造を研究する：物質科学、固体物理学
材料の研究：材料工学、材料科学、物質工学

**「役にたつ製品・道具」を作るのに必要な
材料をつくるための技術・知識を創りだす**

- ・「役に立つ」材料をつくるのに必要なことは？

- ・製品を使う視点から考える = > 製品・材料の改良
- ・人の生活の視点から考える = > 新しい製品の提案
= > 新しいデバイス構造の提案
= > 新しい材料の提案

「役にたつ」視点を忘れない

「無機固体化学」とは何か

(理化学辞典)

化学

物質, とくに化学物質の性質, 構造ならびにこれら物質相互の間の化学反応を研究する自然科学の一部門.

有機化学

有機化合物の製法, 構造, 物理的性質, 化学的性質, 用途などを研究する化学の一部門. 有機化合物は元来は動植物など有機体を構成する化合物および有機体によって生産される化合物という意味で名づけられた. これら有機化合物を研究対象とする有機化学の名称は, 19世紀初頭から用いられるようになった. 後に有機体に由来しない有機化合物が数多く知られるようになったが, 有機化学は炭素原子の共有結合を含むことに特徴のある有機化合物の化学として, 無機化学に対応するものとなっている.

無機化学

すべての元素および単体, 無機化合物を研究する化学の一部門. 有機化学と相補的な立場に立つ物質の各論的研究とともに, 物質の多様な性質を支配する因子を究明することを目標とする.

固体化学

固体の構造, 物性および反応を研究する物理化学の一分野. 結晶, 不完全結晶(格子欠陥など), 非晶質などの多様な構造の解析, 相転移や平衡, 溶液などからの結晶成長の研究, 固体の分解反応, 固相中への物質の拡散などが, 固体の物性測定とともに研究対象となる. また固体表面は特異的な性質をもち, そこでの吸着, 触媒作用など固体の界面化学も固体化学の重要な分野である.

授業のねらい・目的

物質工学科の学習・教育目標(B)

「物質の性質を理解し、有用な物質やエネルギーを効率よく生産し、有効かつ安全に利用するために必要な一般基礎学力を身につける」

目的: 機能セラミックス材料の開発(設計)および化学合成に必要な基礎知識を習得する。

内容: セラミックスの化学結合、結晶構造、電子のエネルギー準位と電気・磁気機能との関係について学習する。

- セラミックスの多機能性は複数の階層的な構造によって決定されている。
 - ・最も小さい構成要素であるイオンの種類
 - ・それらを結ぶ化学結合
 - ・イオンが集まって構成する結晶構造
 - ・結晶が集まって形成する結晶粒・粒界などの微構造

授業予定

履修目標

1. 化学結合や結晶構造から，セラミックの特性とその理由を理解する。
2. X線回折法によるセラミックス材料の同定と結晶構造解析法の基本原理を理解する。
3. 電気，誘電，磁気特性とその基本的物理を理解する。
4. 最近のセラミックス材料、固体物理のトピックスに関する知識を得る。

授業予定

4/7	第1回	イントロダクション： セラミックスとその内部にある結合と性質
4/14	第2回	化学反応と簡単な相図の見方
4/21	第3回	結合の種類と結晶構造
4/28	第4回	結晶構造とマーデルングポテンシャル
5/5	祭日	
5/12	第5回	X線回折と結晶構造解析
5/19	第6回	電気伝導特性I
5/26	清陵祭準備日	
6/2	第7回	電気伝導特性II
6/9	第8回	誘電特性I
6/16	第9回	誘電特性II
6/23	第10回	磁気特性I
6/30	第11回	磁気特性II
7/7	第12回	その他の物性：超伝導特性など
7/14	第13回	まとめ
7/21	予備日、試験（未定）	
7/28	予備日、試験（未定）	
8/1~9/30	下記休業（8/1~8/3 補講期間）	

その他

教科書・参考書 資料を配付
参考書は必要に応じて講義中に指定します。

成績の評価原則

(i) 毎回出席を取ります。

(ii) 毎回レポート課題を出します。

用紙:A4用紙 1枚

書式:所属学科、学年、学籍番号、氏名を上部に書く。

課題:**第1問**:講義の終わりに出された**課題**

第2問:講義に関する**質問、意見、感想**など

評価:**要点を簡潔に**記述していることを重要視。冗長な記述は減点。

第1問に関しては、**授業に関連するが講義外のことについて**
調べたものに対して加点する。

- ・講義の最初に**前回のレポート課題を集め、出席簿の代わりに**します。
正当な理由のない遅刻は認めません。

(iii) 全講義終了後、**試験を行うか、あるいは全講義内容に関するレポート課題を**
出します。

成績は、(i)~(iii)の総合点から評価します。

(i)~(iii)のすべてで合格点を満足してください。

授業予定

4/7	第1回	セラミックスとその内部にある結合と性質 イントロダクション：セラミックスの機能
4/14	第2回	化学反応と簡単な相図の見方
4/21	第3回	結合の種類と結晶構造
4/28	第4回	結晶構造とマーデルングポテンシャル
5/5	祭日	
5/12	第5回	X線回折と結晶構造解析
5/19	第6回	電気伝導特性I
5/26	清陵祭準備日	
6/2	第7回	電気伝導特性II
6/9	第8回	誘電特性I
6/16	第9回	誘電特性II
6/23	第10回	磁気特性I
6/30	第11回	磁気特性II
7/7	第12回	その他の物性：超伝導特性など
7/14	第13回	まとめ
7/21	予備日、試験（未定）	
7/28	予備日、試験（未定）	
8/1~9/30	下記休業（8/1~8/3 補講期間）	

第1回 レポート課題

2006/4/7

1. 身の回りにある電気製品を一つ選び、次のことを調べなさい。

・その電気製品の中で 電気・磁気に関係する機能を担っている部品を探す。

・その部品の中で、部品の機能と主に関係する電気・誘電・磁気機能を担っている材料を選ぶ。

・その材料の機能とはどのような機能か、また、どのように、その材料の機能がその部品の機能を実現するために利用されているのか、述べよ。

発展問題(回答は不要。講義の中で答えが見つかるはず)：

その材料の機能は、その材料のどのような構造(構成元素、結晶構造、電子構造など)に起因して発現しているものか、考えてみよう。

2. (前回までの講義も含む)講義に関する質問、疑問、感想、要望など

身のまわりのセラミックス

化学の役割

化学I、数件出版、平成14年3月検定

5

化学の役割

身のまわりの生活の中にある化学と関連したものをさがしてみよう。



水道 (水)



台所用品



コップ類 (ガラス)



カップ、皿 (陶磁器)



容器 (プラスチック)



鍋、包丁、食器 (金属)



ガス器具 (ガス)



化学の役割

6

私たちの生活を支える製品には、化学の成果が生かされている。



電線、鉄塔 (金属)



電車・レール (金属)



建物 (コンクリート)



光ケーブル (石英ガラス)

化学品製造工場



道路 (アスファルト)

自動車用排ガス浄化装置の触媒



レンズ付きフィルム (フィルム、電池)



身のまわりにある化学

化学I、数件出版、平成14年3月検定

15

身のまわりにある化学

Na ナトリウム灯



Ne ネオンサイン



ナトリウムやネオンの気体を封入した放電管の発光する色や光が利用されている。

K, N, P 肥料



カリウム、窒素、リンは、3大肥料の成分。

Ca 建築物



セメントの主成分はカルシウム化合物である。

Cu + Sn 銅像



青銅製の銅像。

Cu + Zn トランペット



黄銅は、さびにくいので、楽器の材料に用いられる。

Ag 写真フィルム



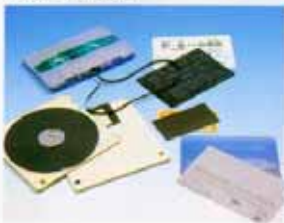
臭化銀は、感光材料として写真フィルムに用いられる。

Zn 絵の具



酸化亜鉛は、白色顔料として用いられる。

Fe 磁性材料



鉄の酸化物は、磁性をもつので、カーボンなどの記録用に用いられる。

Hg 体温計



水銀は熱伝導がよく、熱膨張率が広い温度範囲でほぼ一定なので、体温計・温度計に用いられる。

16

身のまわりにある化学

Al 新幹線の車体



CD



1円貨幣



Si 半導体



集積回路 (IC)



太陽電池
発光ダイオード

C ドライアイス CO₂



ドライアイスは、二酸化炭素の固体。

Fe + Sn プリキ



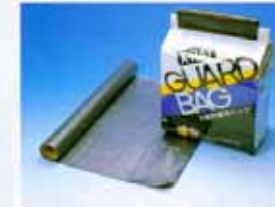
プリキは、缶詰の容器に用いられる。

Fe + Zn トタン



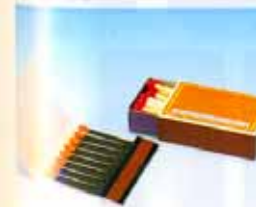
トタンは、水まわり用品や屋外使用の製品に用いられる。

Pb 鉛板



鉛は、放射線を通しにくいので、遮蔽板に用いられる。

P マッチ



赤リンは、マッチ箱の側面に用いられている。

S 硫黄の析出 (北海道、硫黄山)



火山ガスに含まれている二酸化硫黄と硫化水素が反応し、硫黄が析出している。

Cl 漂白剤



塩素系の漂白剤は、次亜塩素酸塩が主成分。

セラミックス材料の区分例

1. 構造材料

- ・ 製品の形態をつくる (広義では、これも「機能」であるが・・・)
コンクリート、鉄骨、ガラス

2. 機能材料

- ・ 形態をつくるだけでなく、**付加的な機能**(電気・磁気・光)を持つ

受動機能素子: 電気を流す、電気をためる、光を通すなど、それ自体では新しい作用を引き起こさない (主役は別にいる)

- ・ 電線、静電容量、光ファイバ
金属、**絶縁体**(酸化チタン)、**透明材料**(ガラス)

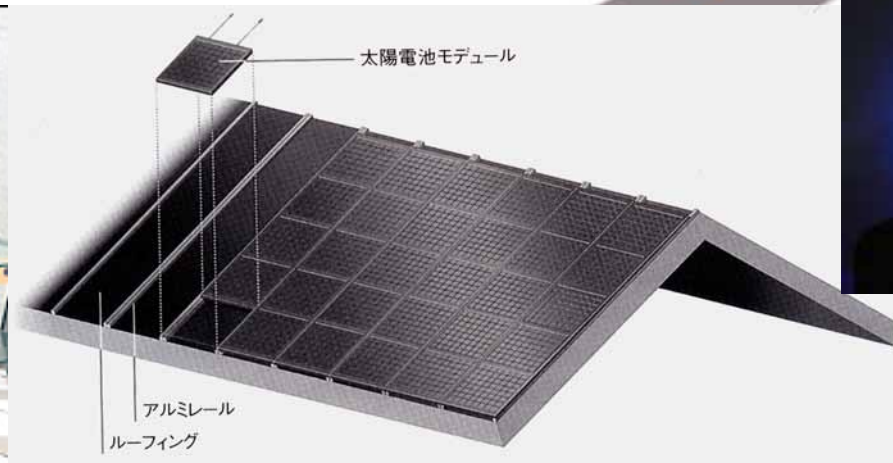
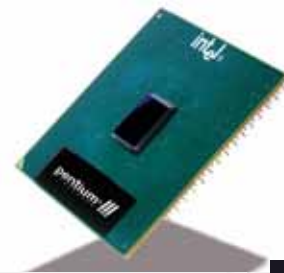
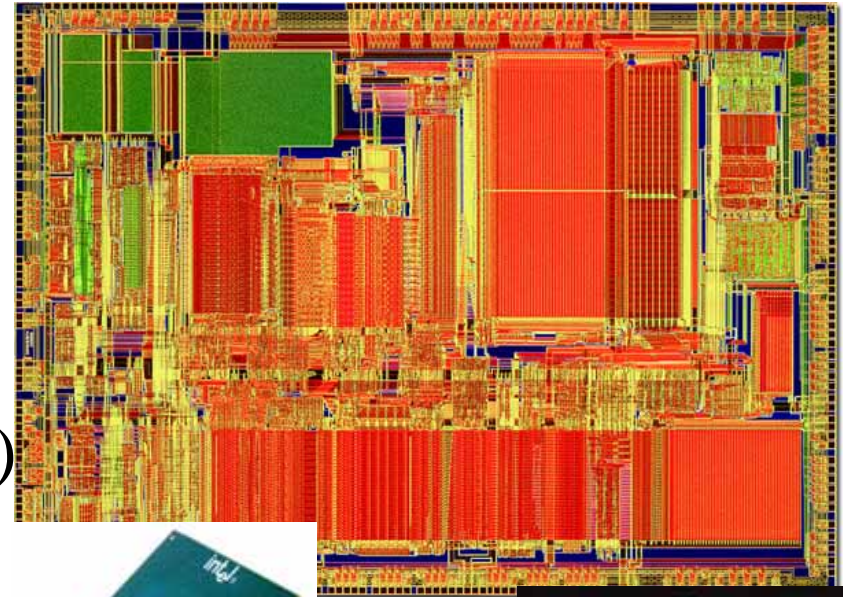
能動機能素子: 新しい作用を引き起こす機能 (その素子自体が主役)

- ・ 圧電素子、トランジスタ、ダイオード、センサ
強誘電体、**圧電体**(チタン酸鉛)、
半導体(シリコン、ガリウム砒素、酸化すず)

身のまわりにある電気製品と材料

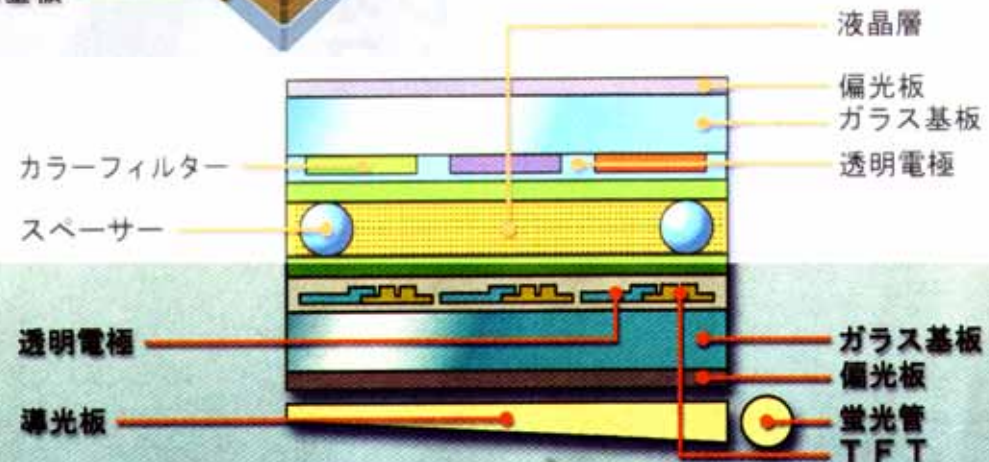
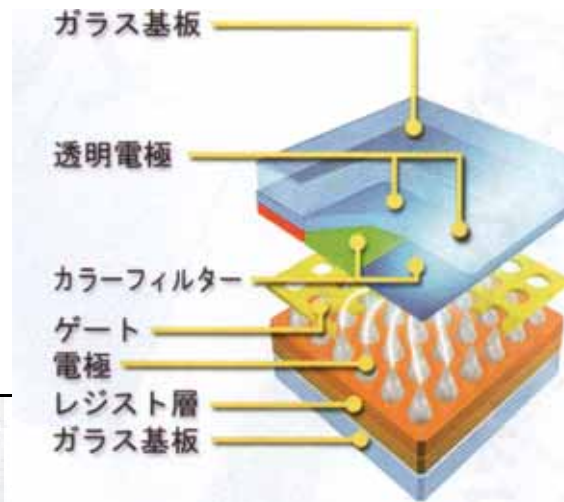
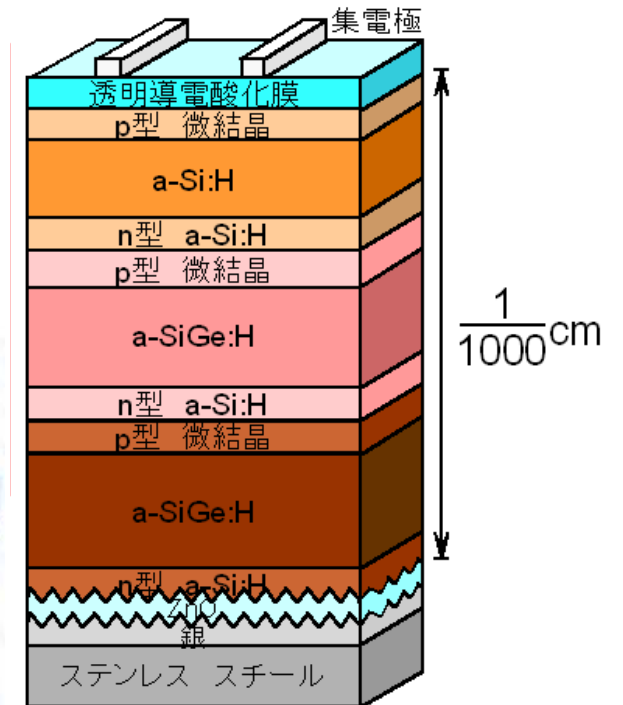
多くの機能デバイスが半導体を使って作られている

ダイオード
トランジスタ (CPU, メモリーetc.)
発光素子
光センサー
熱電素子 (発電、温度センサー)
太陽電池
光触媒



透明電極： 透明導電性酸化物

太陽電池
平面ディスプレイ
発光素子
光センサー
赤外線カットガラス
高出力・高温用途



疑問に思うか？

多くの素子が半導体を使って作られている

トランジスタ (CPU, メモリーetc.) : Si

ダイオード、発光素子、光センサー : Si, GaAs, InP, GaN

太陽電池 : Si, SiGe, GaAs, Cu(In,Ga)Se

光触媒 : TiO₂

半導体の多く : 共有結合性 (あるいは強い共有結合性)

酸化物 : イオン結合性、構造材料が多い？

透明導電体 : 酸化物

In₂O₃:Sn (ITO), SnO:F, ZnO:(Al,Ga)

Q1: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？

Q2: なぜ使われている多くの半導体は共有結合性なのか？

Q3: なぜ酸化物には構造材料が多いのか？ (<=本当か？)

Q4: なぜ透明電極は酸化物なのか？

セラミックスの持つ機能

ニューセラミックス(昭和59年)

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社、S59

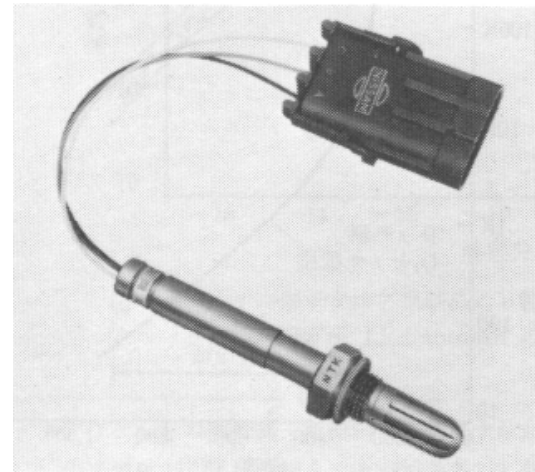


写真 4-2 チタニア酸素センサ
(日本特殊陶業・製)



写真1-2 各種ニューセラミックス製品 (日本特殊陶業(NTK)製)

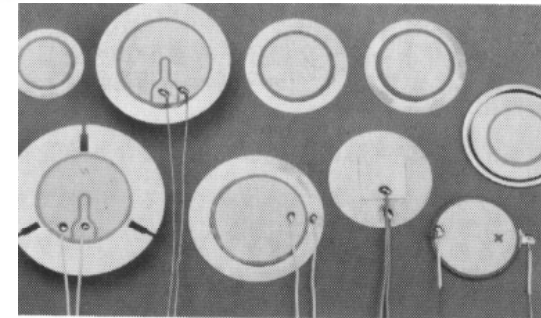
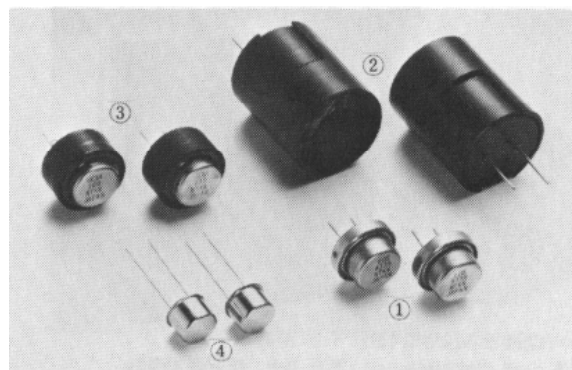


写真 6-11 各種圧電プザー素子 (日本特殊陶業・製)



- ① 数十kHz 密閉形
- ② 数十kHz 高感度形
- ③ 200kHz形
- ④ 300kHz形

写真 6-10
各種空中超音波センサ
(日本特殊陶業・製)

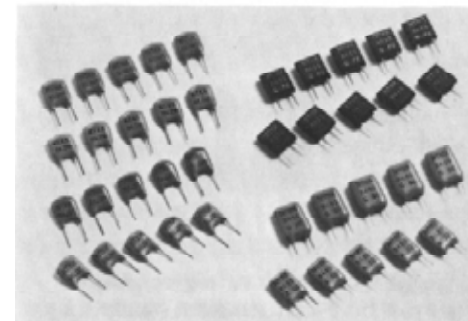


写真 6-12
各種セラミック・レゾネータ
(左: (a) 数MHz, 右: (b) 数百kHz) (日本特殊陶業・製)

TiO₂: 光触媒、超親水性 I

TiO₂の超親水性(東陶機器)

http://www.toto.co.jp/hydro/hydro_2.htm

光触媒の世界、竹内浩士、村澤貞夫、指宿著、工業調査会、1998

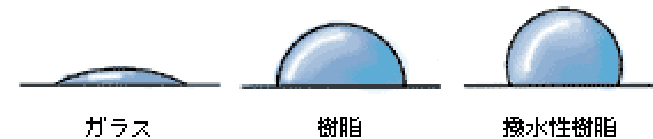


図1 各種材料表面における水滴の形状



図2 光触媒・シリコーン膜の紫外線照射による水の接触角の変化



図5 通常ガラスと光触媒コートガラスにおける防曇性の相違

TiO₂: 光触媒、超親水性 II

ハイドロテクト (東陶機器) http://www.toto.co.jp/hydro/hydro_2.htm

雨水で汚れが落ちる
排気ガスで分解・浄化する
カビが生えるのを抑える
イヤな臭いを抑える

セルフクリーニング効果
大気浄化効果
抗菌効果
防臭効果



タイル



外装コーティング材



ガラスコーティング材



インテリアタイル・
建材



生活用品



カー用品

Pb(Zr,Ti)O₃ etc: 強誘電体メモリー - FeRAM

消えないICメモリー - FRAMのすべて、川合知二著、工業調査会

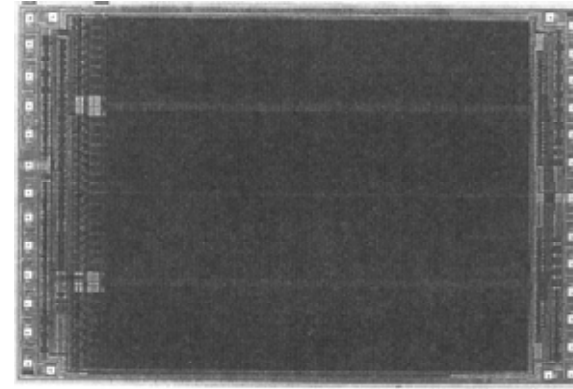


図 6.5 256kビットFRAM
(松下電子工業)



図 6.25 非接触カードシステムの例

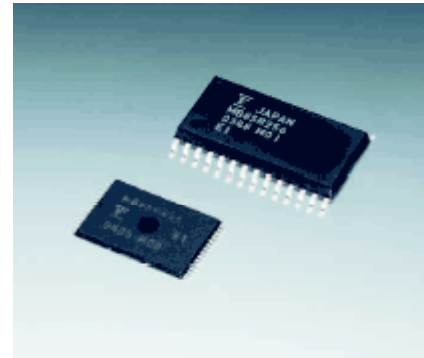
強誘電体メモリー-FeRAM II

富士通株式会社 <http://jp.fujitsu.com/microelectronics/technical/fram/>

MB85R256

FRAM単体メモリLSI

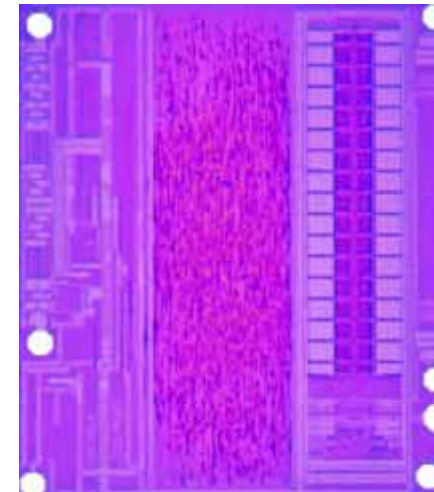
256Kビットの容量を持つFRAM単体メモリです。ビット構成は32Kワード×8ビットです。従来の非同期SRAMに準じた擬似SRAMインタフェースを採用しています。



B89R118

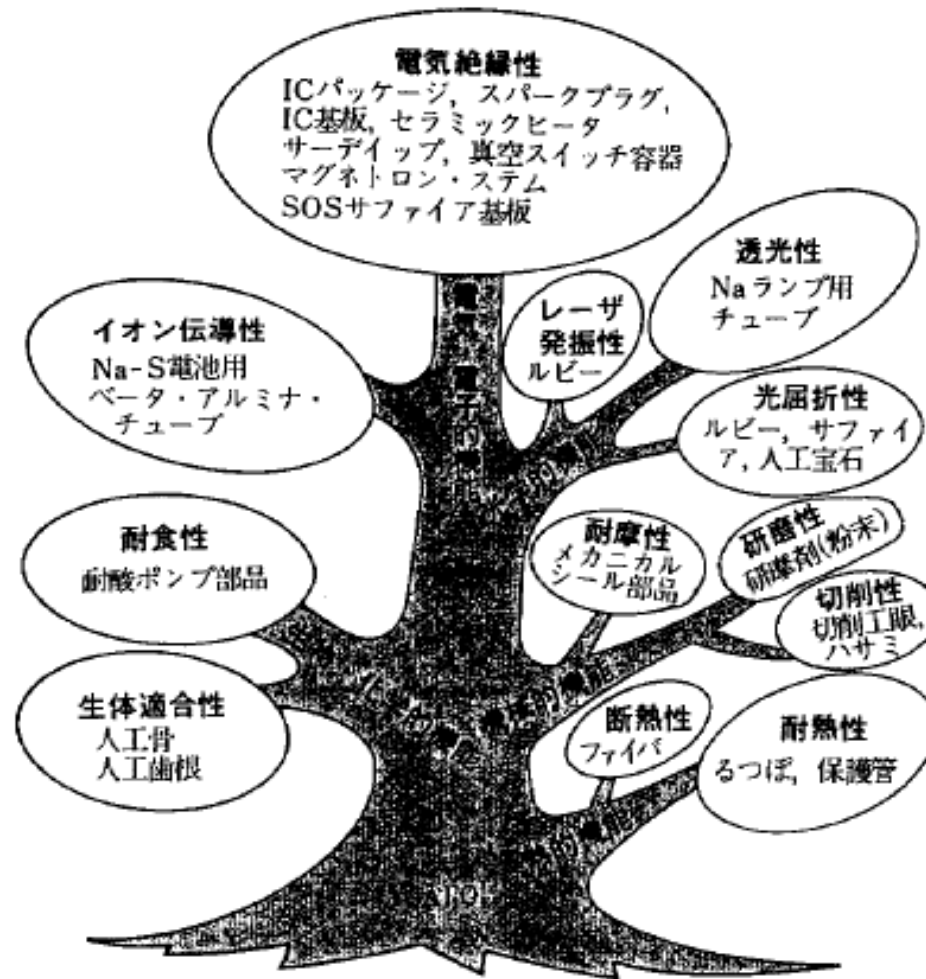
RFID用LSI

RFIDタグの国際標準であるISO/IEC15693に対応した、周波数13.56MHz帯のRFID用LSIです。従来のEEPROMベースのRFID用LSIに比べ大容量の2KバイトのFRAMを搭載しており、流通過程での様々な物流情報の読み書きが可能となります。



セラミックスの機能 I (絶縁体, 構造セラミックス)

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社、S59



アルミナセラミックス

図 2-2 Al₂O₃ の樹

セラミックスの機能II (誘電体)

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社、S59

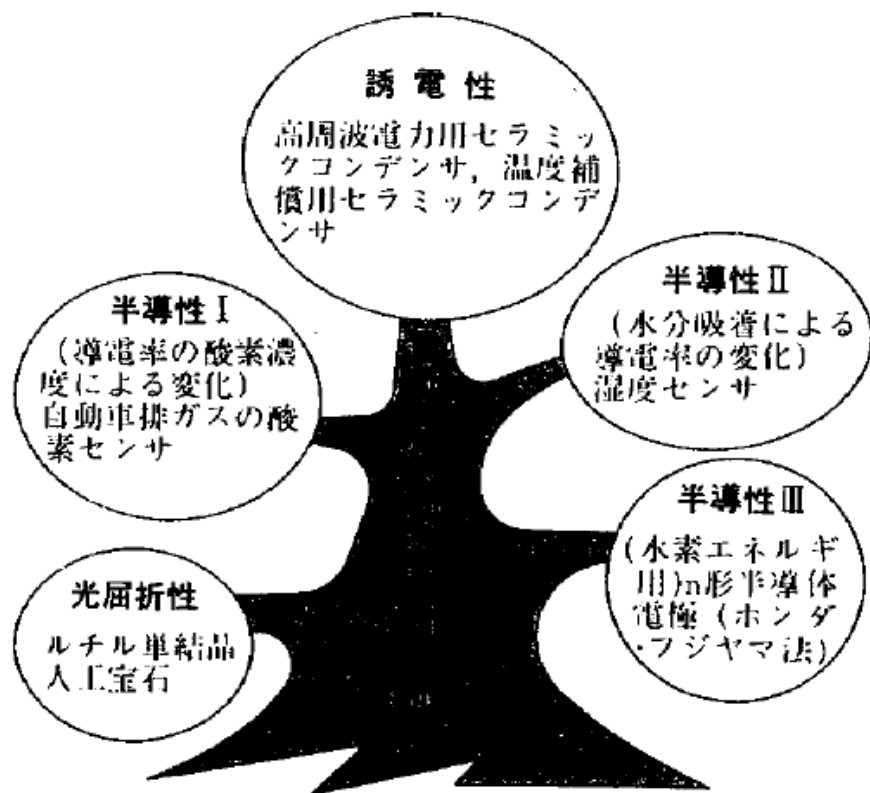


図 4-1 TiO₂の樹

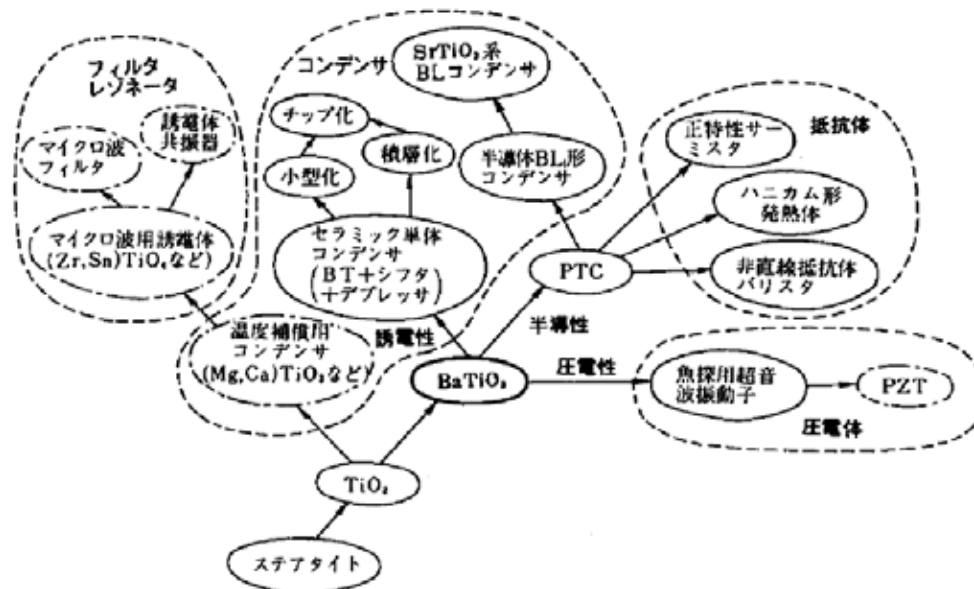


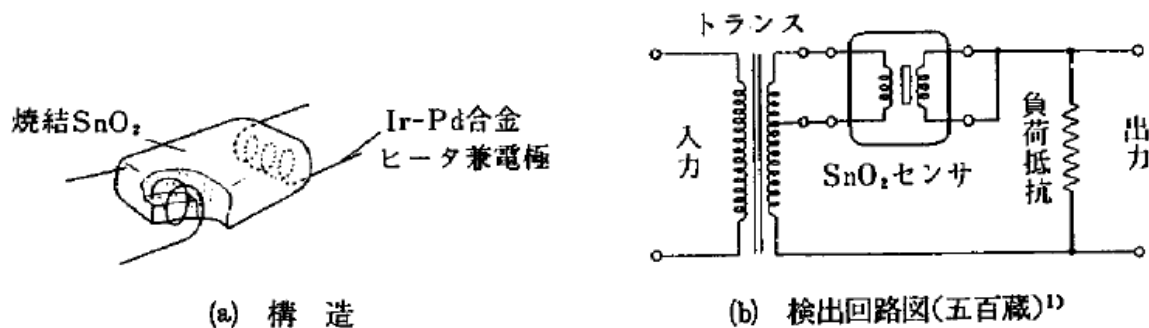
図 5-1 BaTiO₃, SrTiO₃系セラミックスの発展の足取り

セラミックスの機能III (半導体)

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社、S59

表 7-1 SnO₂, ZnO, SiO₂ セラミックスの応用の分類

機能 \ 材料		SnO ₂	ZnO	SiO ₂
光学的機能		透明電極 (ネサガラス)		光ファイバ
電気・電子的機能	半導性	ガスセンサ	ガスセンサ	
			湿度センサ	
			バリスタ アレスタ	
	圧電性		薄膜・圧電体	単結晶・圧電体 (水晶)
熱機能				スペースシャトルの断熱タイル



(a) 構造

(b) 検出回路図(五百蔵)¹⁾

図 7-1 焼結 SnO₂ 形ガスセンサ素子

セラミックスの機能IV (磁性体)

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社、S59

磁性 I
ソフトフェライト¹³⁾

I) 高周波磁心材料：高透磁率，低損失
 ・中間周波ないし無線周波帯でのコイル磁心
 材 質：Ni-Zn系フェライト，Cu-Zn-Mg系フェライト
 ・有線通信用コイル磁心(特に低損失のもの)
 材 質：Mn-Zn系フェライト
 ・テレビ受像機用フライバックトランス用，および偏向ヨーク用磁心
 材 質：Mn-Zn系フェライト

II) 磁気記憶材料：角形磁気履歴
 ・電子計算機用メモリ素子
 材 質：Mn-Mg系およびLi-(Mn, Ni)系フェライト

III) マイクロ波用磁性材料
 ・電波吸収体，アイソレータ，サーキュレータ
 材 質：Ni-Zn系フェライト，イットリウム-鉄系ガーネットとその誘導体(ガーネット構造)，フェロクスピレーナ系フェライト(六方晶系フェライト)

IV) 磁歪材料
 ・超音波発振用磁歪振動子
 材 質：Ni-Cu系フェライト

V) 磁気ヘッド用材料：耐摩耗性，高密度，飽和磁化が大きい，初導磁率が高い， T_c が高い，電気抵抗が高い
 材 質：Mn-Zn系，またはNi-Zn系ホットプレスフェライト，または単結晶Mn-Zn系フェライト

VI) 感温フェライト：低キュリー点，かつ初導磁率の温度変化が急峻
 ・感温リードスイッチの感温センサ
 材 質：Mn-Zn系フェライト

VII) 粒子加速器用：高周波大電力(高磁束密度下で低ヒステリシス損失)
 ・シンクロサイクロトンの高周波加速キャビティ
 材 質：Ni-Zn-(Co)系フェライト

磁気記録性¹³⁾：半硬質磁性(保磁力：300~1000 Oe)
 ・録音，録画，および情報記録用磁気テープ材料
 材 質：針状 γ - Fe_2O_3 またはマグネタイト，およびコバルト化合物を表面に被着させた針状 γ - Fe_2O_3

磁気バブルメモリ性¹³⁾
 ・電子計算機用メモリ
 材 質：希土類-鉄系ガーネット誘導体単結晶膜(ガーネット構造)

導電性
フェライト電極

磁性流体

磁性 II
ハードフェライト¹³⁾

I) スピーカ，ヘッドホン，受話器などの音響機器での磁場発生用
 II) マグネトロン，マイクロ波導波管での磁場発生用
 III) 電流計，電圧計など計測機器の磁場発生用
 IV) 小形電動機，発電機，マイクロモータ，ヒステリシスモータなどの電気応用機器
 V) 磁気チャック，磁気選鉱機，ゴム磁石，玩具など
 材 質：六方晶マグネットブランバイト形フェライト
 ($BaO \cdot 6Fe_2O_3$ ，または $SrO \cdot 6Fe_2O_3$)

半導性
ガスセンサ γ - Fe_2O_3
 α - Fe_2O_3

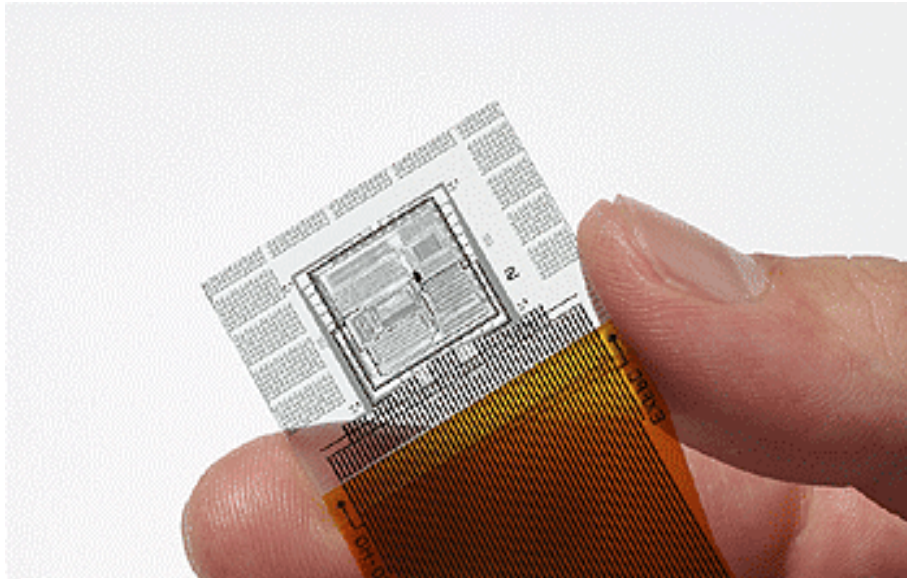
振動吸収性
フェライト複合材料

現在研究されているアプリケーション

何が問題なのか？：研究のモチベーション

- **テレビ**：重い、厚い、曲がらない (CRT => 液晶, PDP =>?)
壁掛けテレビ、ポータブルディスプレイ
新しい発光機構 (有機EL、FED)
不揮発性
- **コンピュータ**：もっと速くしたい、メモリーを増やしたい
極超微細加工技術
新しいコンピュータの提案 (量子コンピュータ)
- **太陽電池**：コストが高い、エネルギー変換効率が低い
薄膜太陽電池
省エネルギー / 資源プロセス (色素増感太陽電池)

システム・オン・ガラス



ガラス基板上に形成されたZ80

2002/10/22 (シャープ、半導体エネルギー研究所)

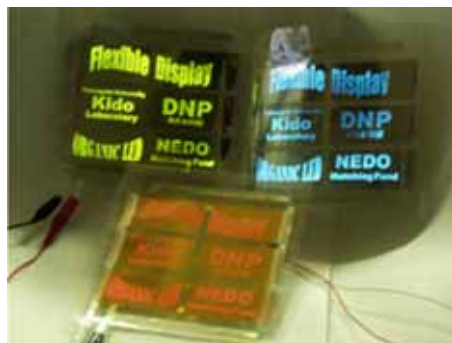
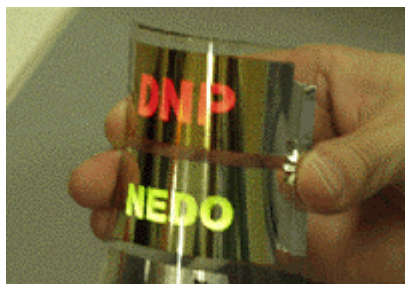
2.5MHz, 13,000Tr/13x13mm², 3~4 μ m rule



往年の名機「MZ-80C」で動く
ゲームソフト(ハドソン「ダイヤ
モンド作戦」)



フレキシブルディスプレイ



DNSグループ ニュースリリース 2001/4/4

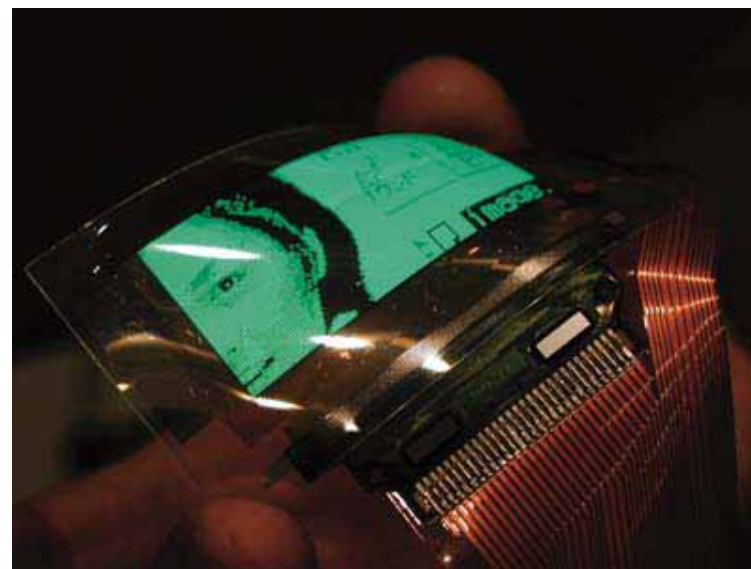
http://www.dnp.co.jp/index_j.html

カラー・フレキシブル有機ELディスプレイの
開発に成功



フィルムタイプの有機ELを用いたウェアラブル
ディスプレイパイオニア

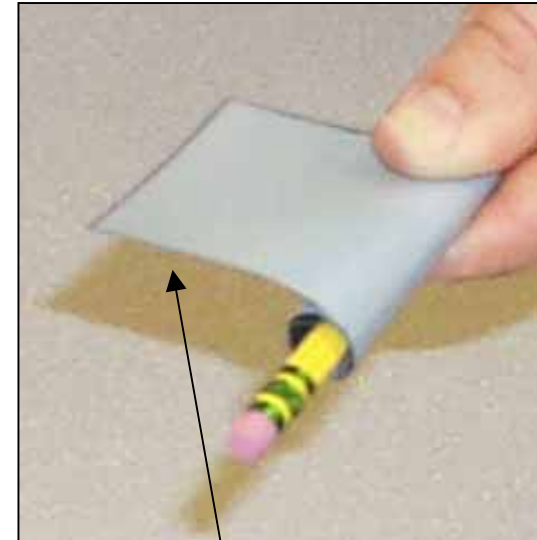
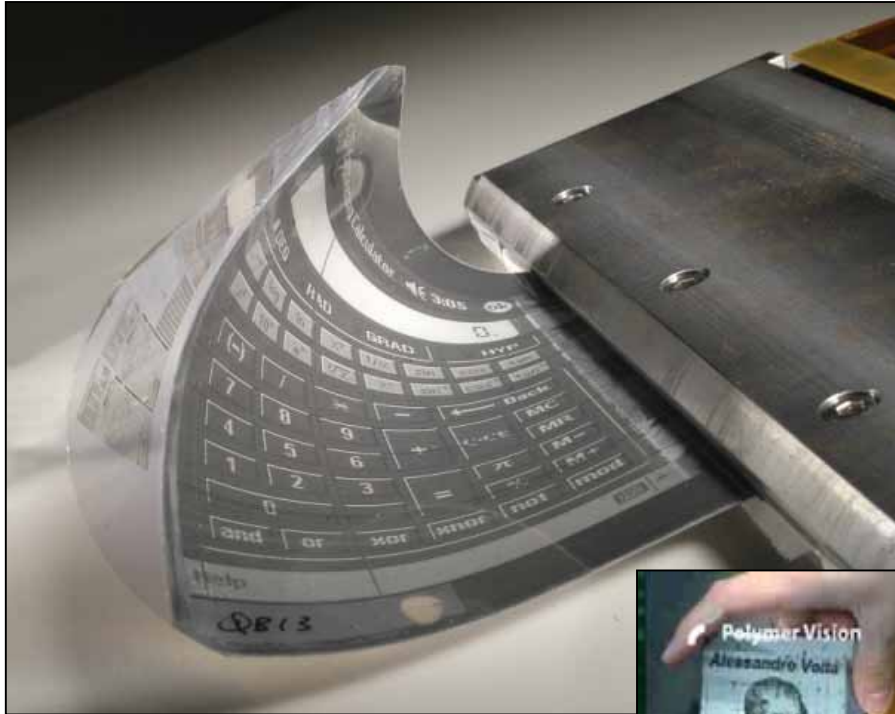
<http://www.pioneer.co.jp/environment/report/display.html>



湾曲できる有機ELの試作品。モノクロ
パイオニア

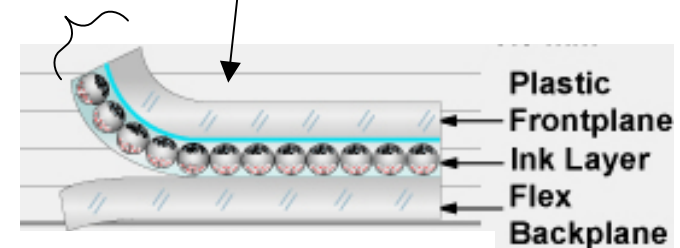
Paper-Like Flexibility Expected in 2007

Taken from Shepherd, SSDM2005



Actual working paper-thin display
3.5 x 3.5 cm display size
High resolution
Rollable into a radius of ~1 cm
Pentacene transistors (spin coated)
Lithographic patterning
Ink on 1mil PET

E Ink Front Plane Laminate (FPL)



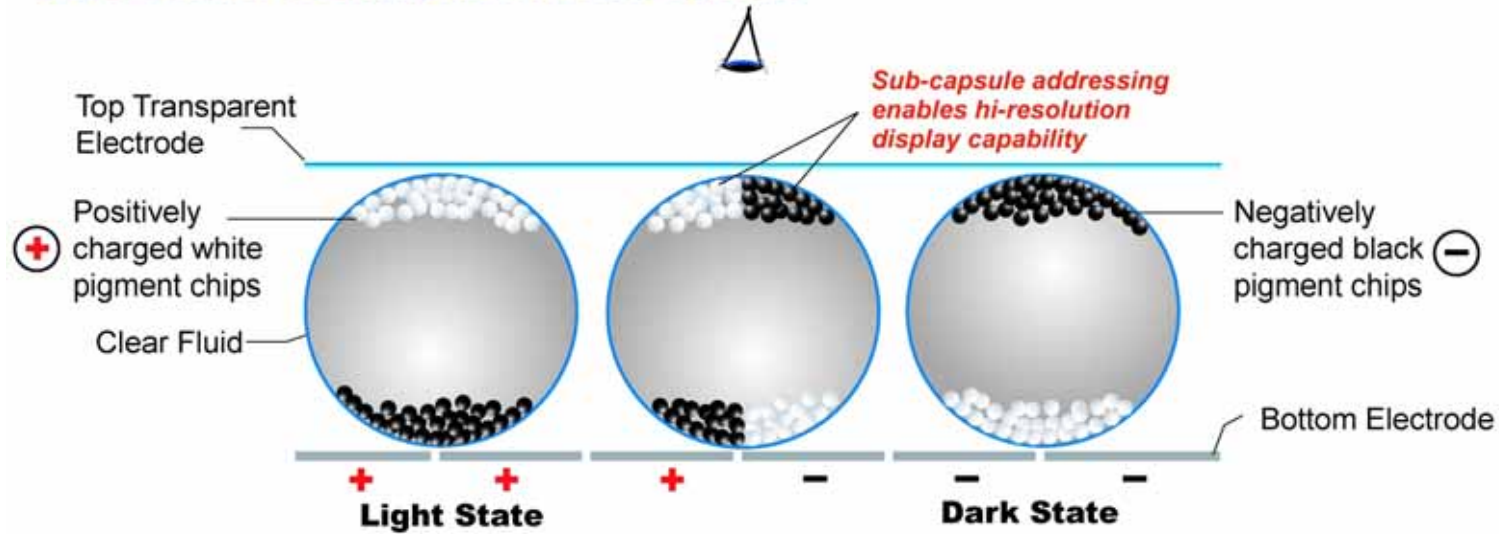
- Ref Philips Papers:
1. Nature Materials, 25 Jan. 2004
 2. USDC Flex Conference Proceedings, 2004

Source: E Ink

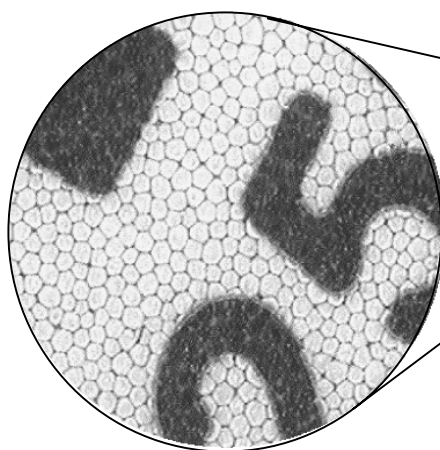
Principle of Electronic Ink

Taken from Shepherd, SSDM2005

Cross-Section of Electronic-Ink Microcapsules



Note: For illustration purposes only - not drawn to scale. Copyright E Ink, 2003.



E Ink

LCD

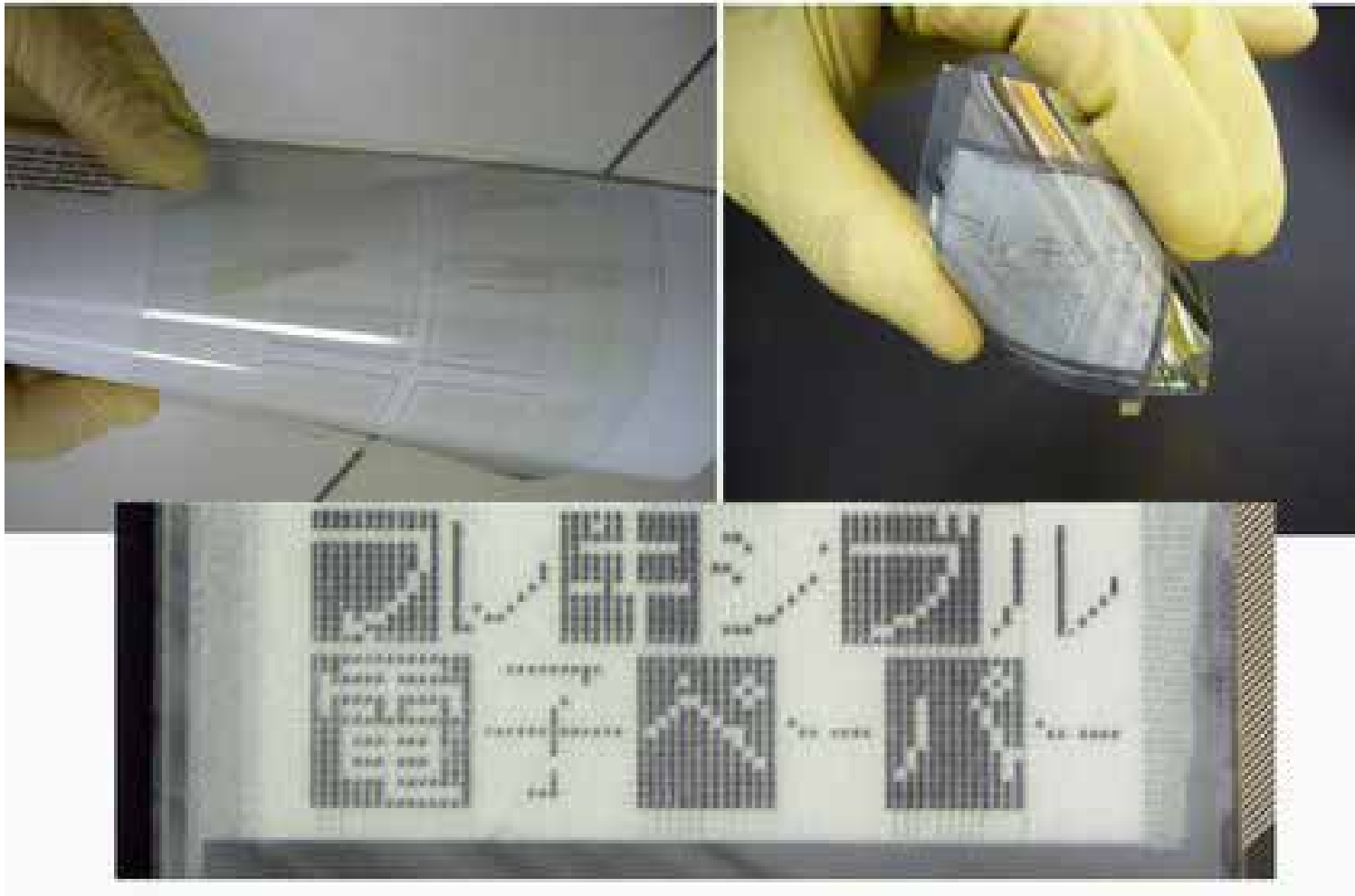
Source: E Ink

凸版印刷の電子ペーパー

<http://www.toppan.co.jp/news/newsrelease305.html>

有機半導体、シリコンではない、新しい半導体

アモルファス酸化物半導体



色素増感太陽電池：アメリカンチェリーで作る

<http://www-molpro.mls.eng.osaka-u.ac.jp/www/f1/fab2.html>(リンク切れ)

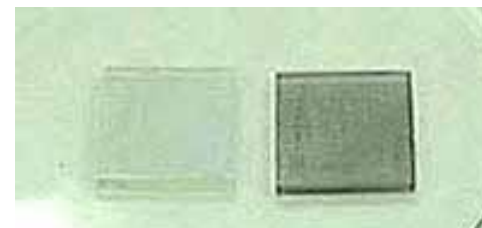
1. 二酸化チタン粉末を1枚の電気伝導性ガラスの上で焼き固めて、ガラスにコーティングします。このガラス板をアメリカンチェリーをつぶして水を加えた液に浸します。二酸化チタンの膜が十分に赤紫色に着色したら液から取りだして、水洗いしたあと乾燥させます。

図 二酸化チタンの膜に色素を浸している様子



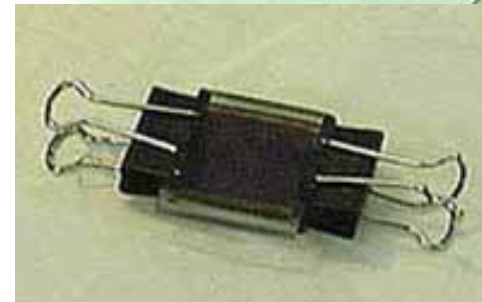
2. もう1枚の電気伝導性ガラスには鉛筆の芯などをこすりつけて、黒鉛をコーティングします。

図. 二酸化チタン(左)と黒鉛(右)をコーティングした電気伝導性ガラス



3. 1.の着色した二酸化チタンの膜にヨウ素溶液を数滴たらしめます。その上に2.のガラス板を、黒鉛をコーティングした面が二酸化チタンの膜と重なるように下向きにして置き、クリップではさんで固定します。このとき、ガラス板同士を少しずらして重ねて、導線をつなぐ部分を残します。

図. 作成した太陽電池



4. 電池に導線をつなぎ、二酸化チタンをコーティングしたガラスの方から光を当てると電気が発生します。

図. 電気が発生している様子(写真では分かりませんがプロペラが回っています)

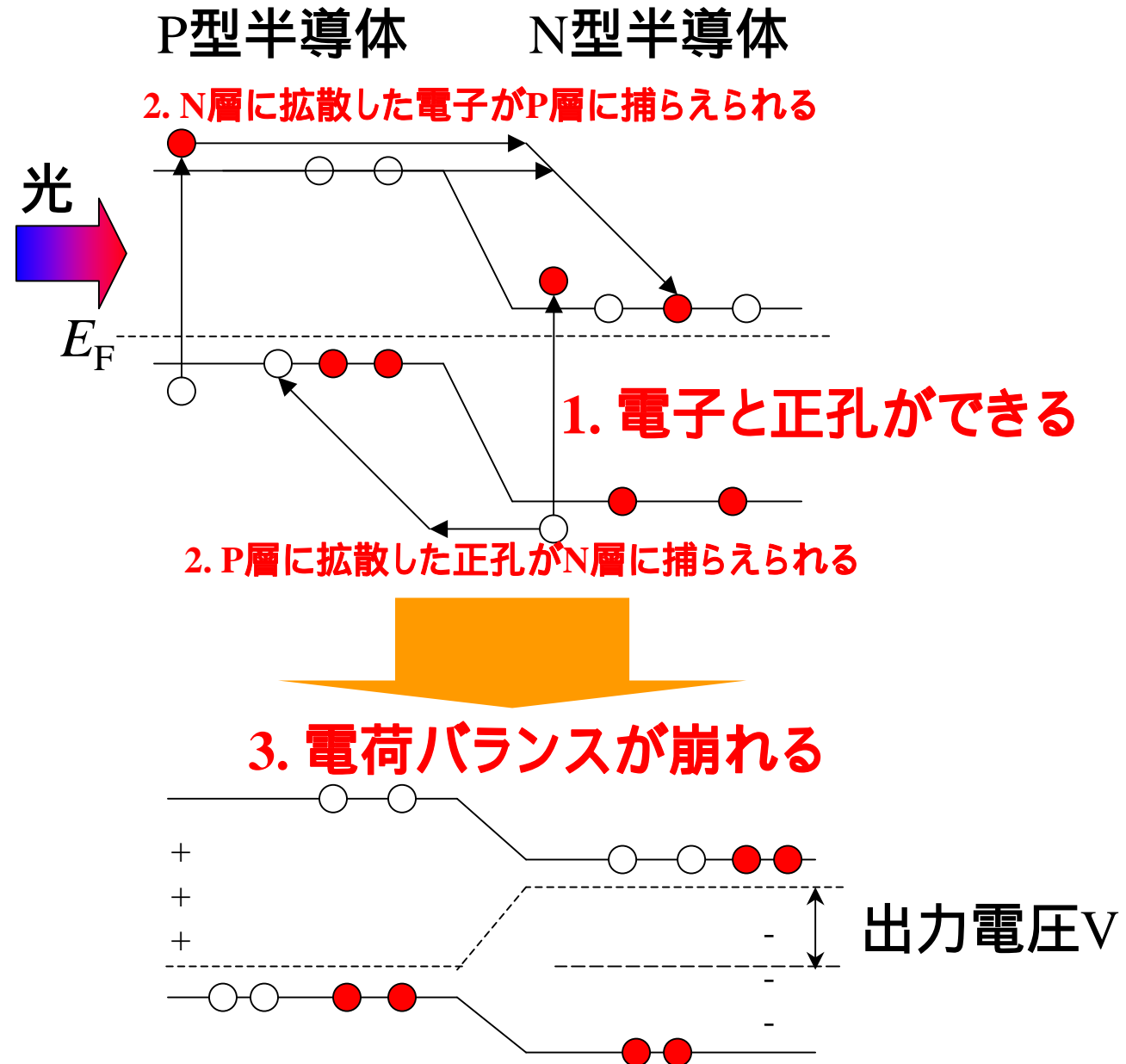


どうやって解決していくのか

- **電気製品の動作原理を理解しよう**
システム: 機械工学、電気工学
- **素子の動作原理を理解しよう**
電子デバイス: 電子工学
- **材料に必要とされる特性を理解しよう**
電子デバイス: 材料工学、物質工学
- **どうしたらより良い材料を使えるか考えよう**
材料設計: 材料科学、物質科学

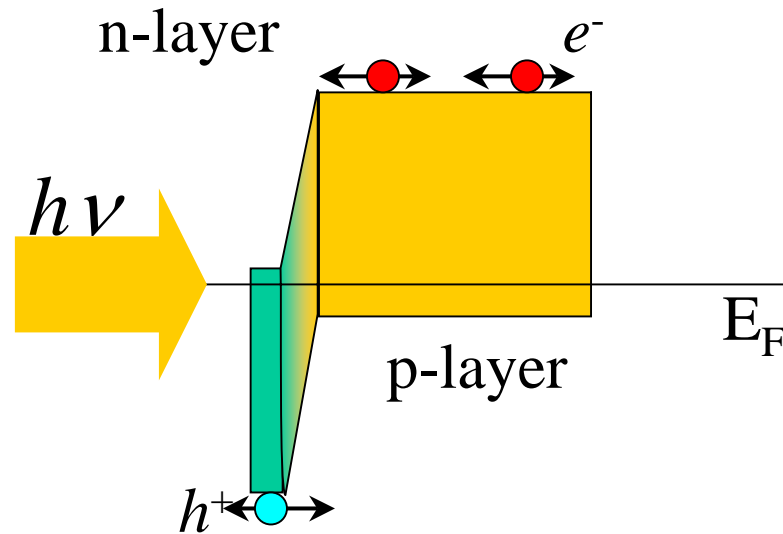
デバイスの構造

太陽電池の発電原理 (P/N接合)



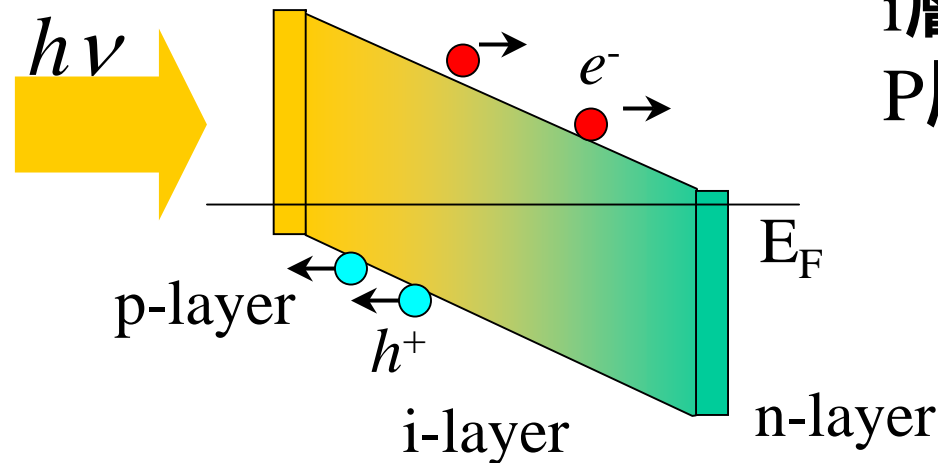
結晶シリコンとアモルファスシリコン太陽電池の構造

c-Si



N層が窓
P層が光活性層

a-Si:H



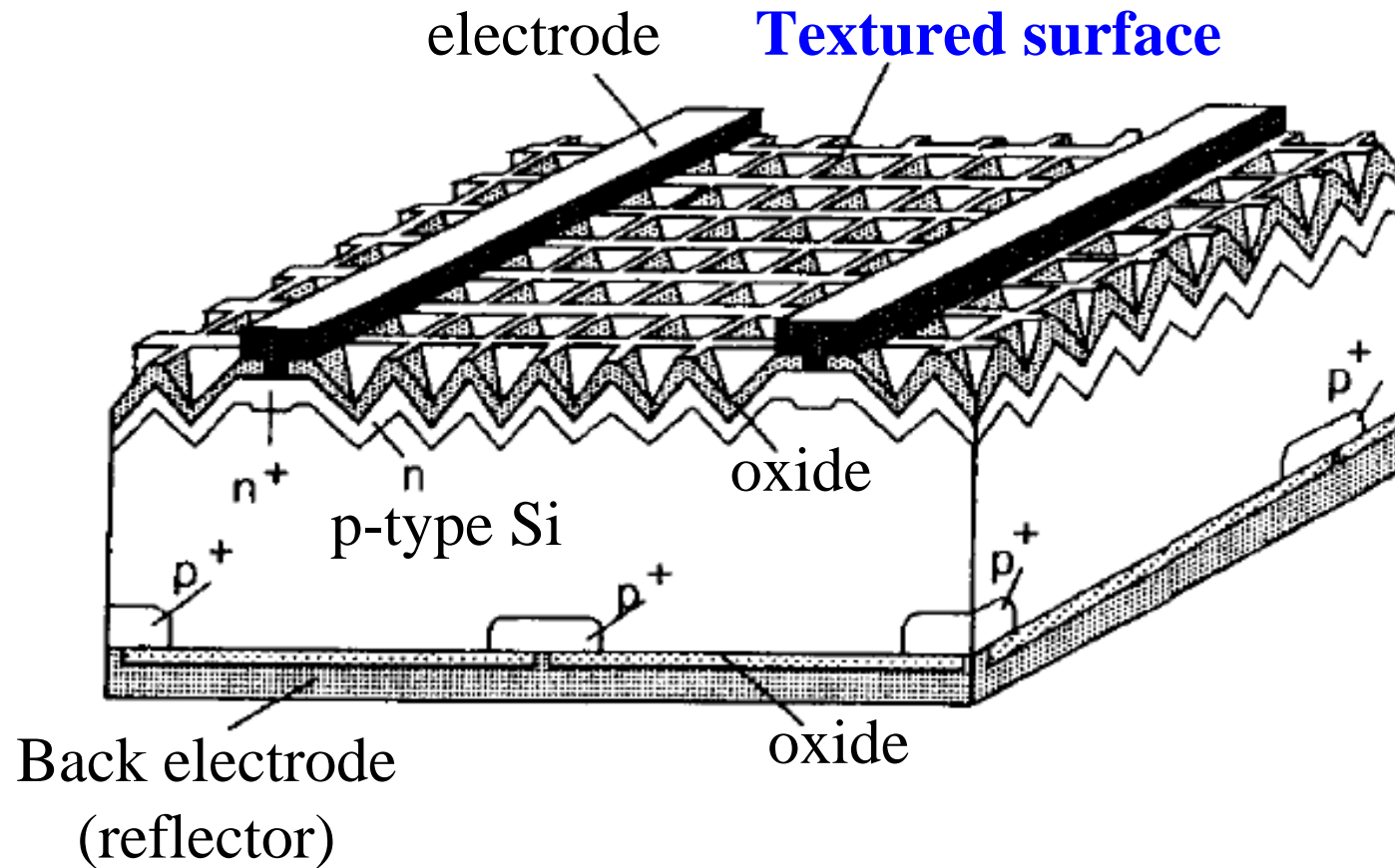
i層が光活性層
P層が窓

単結晶Si太陽電池 (PERL) の構造

(passivated emitter, rear locally-diffused)

Green et al., New South Wales Univ., 1990

Eff.=24.7% in 2000



簡単な太陽電池：湿式太陽電池(TiO_2)

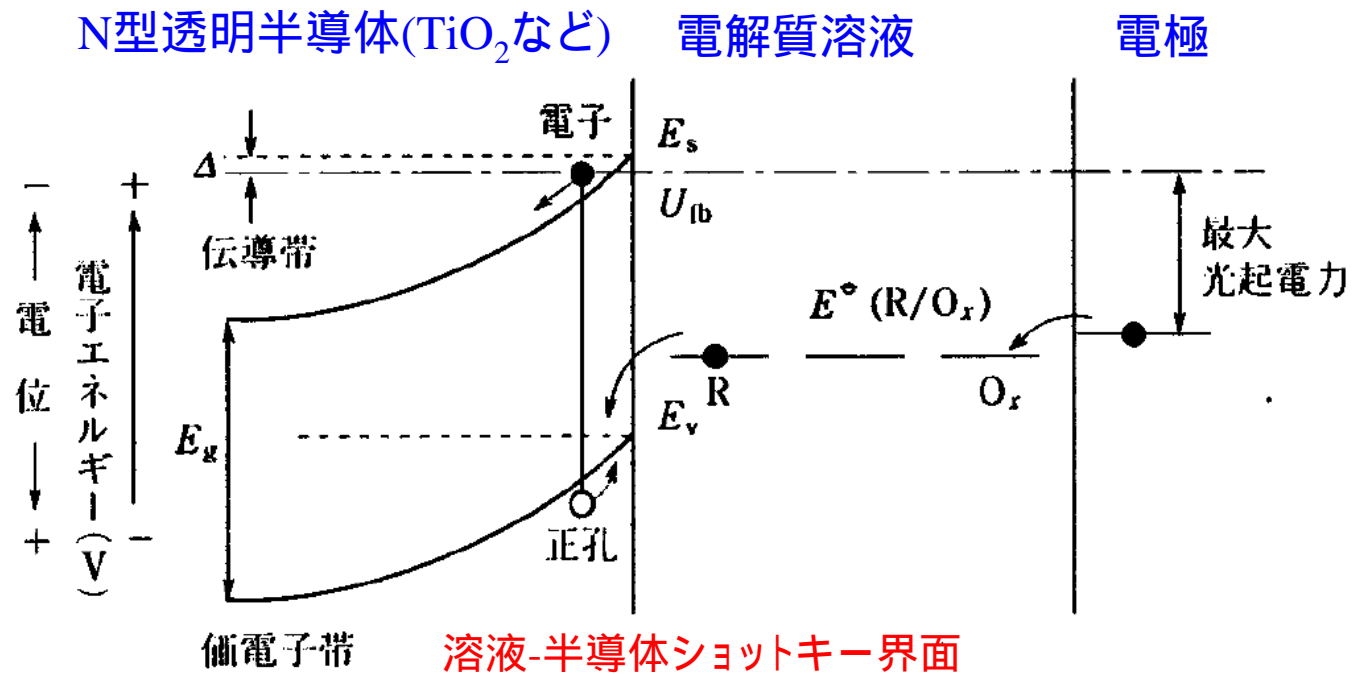


図 4.103 半導体湿式光電池の原理図
(酸化・還元系 O_x/R を用いる)

疑問？

- Q1: なぜ太陽電池には半導体が必要なのか？
- Q2: なぜ結晶シリコン太陽電池はp/n接合なのか？
- Q3: なぜアモルファスシリコン太陽電池はp/i/n接合なのか？
- Q4: なぜPERL構造太陽電池の構造は複雑なのか？
- Q5: なぜ酸化物半導体はp/n、p/i/n接合の太陽電池に使われないのか？
- Q6: なぜ湿式太陽電池には TiO_2 が研究されているのか？
- Q7: なぜ湿式太陽電池は実用化されていないのか？

銀塩写真

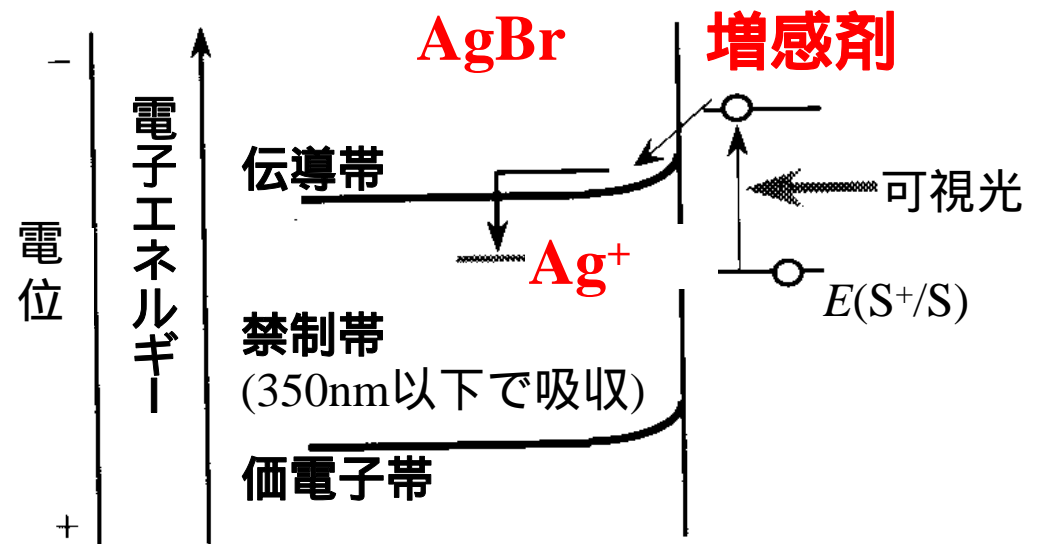
AgBrに光を当てたときにAg粒子ができる反応を利用する

感光: $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$

イオン核の形成: $\text{Ag}^+ \rightarrow \text{Ag}_2^+ \rightarrow \dots \rightarrow \text{Ag}_n^+ (n>4)$

現像: 還元剤(ハイドロキノンなど)によって Ag_n とすると
黒くなる

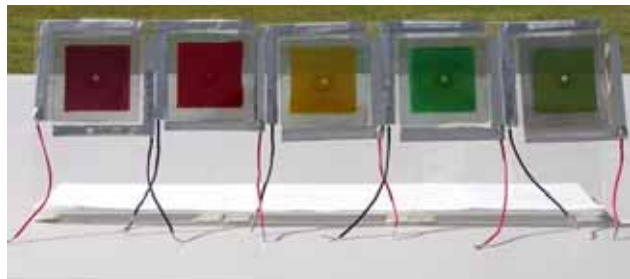
可視光で感光するように
増感剤を使う



発電効率を上げる: 色素増感太陽電池

レインボーセル

http://techon.nikkeibp.co.jp/article/EVENT_LEAF/20051019/109868/



N型透明半導体: TiO_2
表面に色素を吸着

電解質

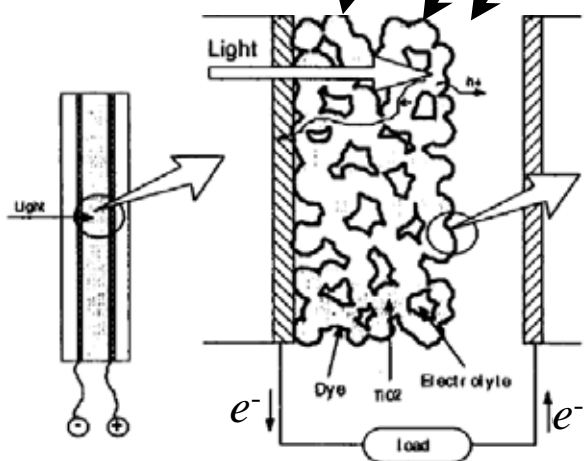


図 2.9.1 グレッツェルセルの構造模式図

N型透明半導体 色素 電解質 電極

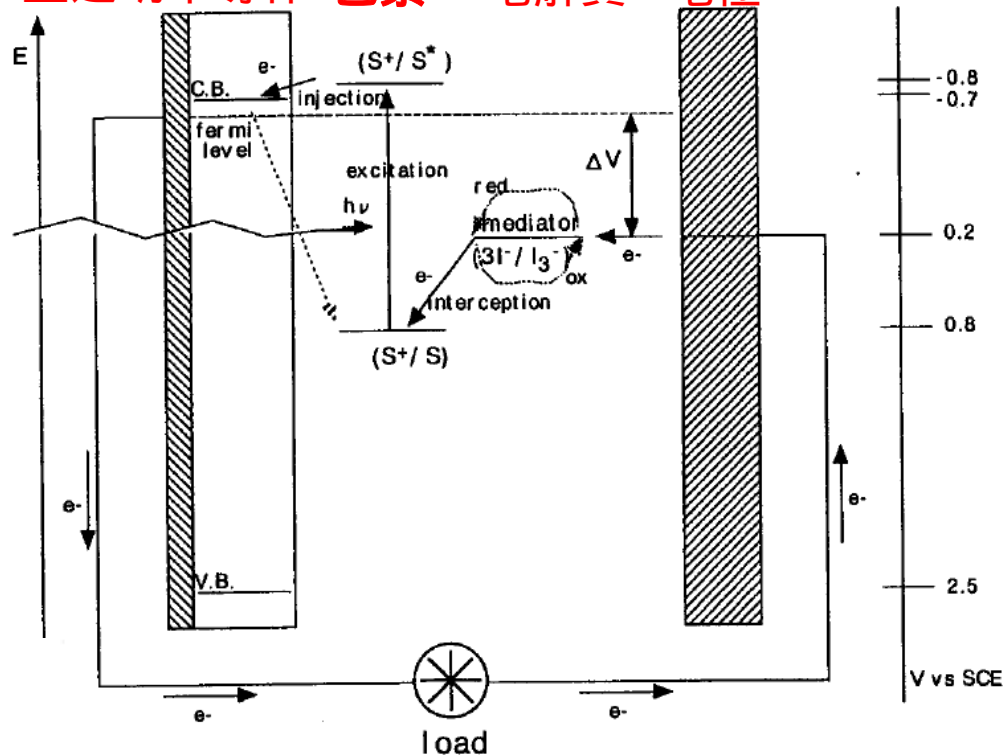
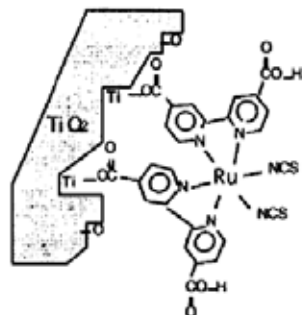


図 2.9.2 グレッツェルセルの動作原理



違う発想

太陽電池に光を当てると電気(電子と正孔)ができる。
それならば

Q1: 太陽電池に電気を流すと光るのか？

材料とデバイスの構造によっては光るものもある

**Q2: 光を当ててできた電子と正孔をほかのことに
利用できないか？**

光触媒

Q3: もっと効率をあげられないか？

色素増感太陽電池：

電子工学(太陽電池) + 化学(銀塩写真)

生物学(光合成)？

光合成

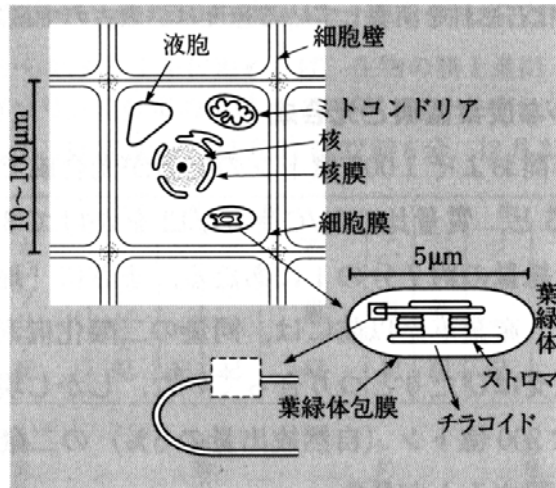


図 5.2 光合成の起こる場（細胞→葉緑体→チラコイド膜の拡大

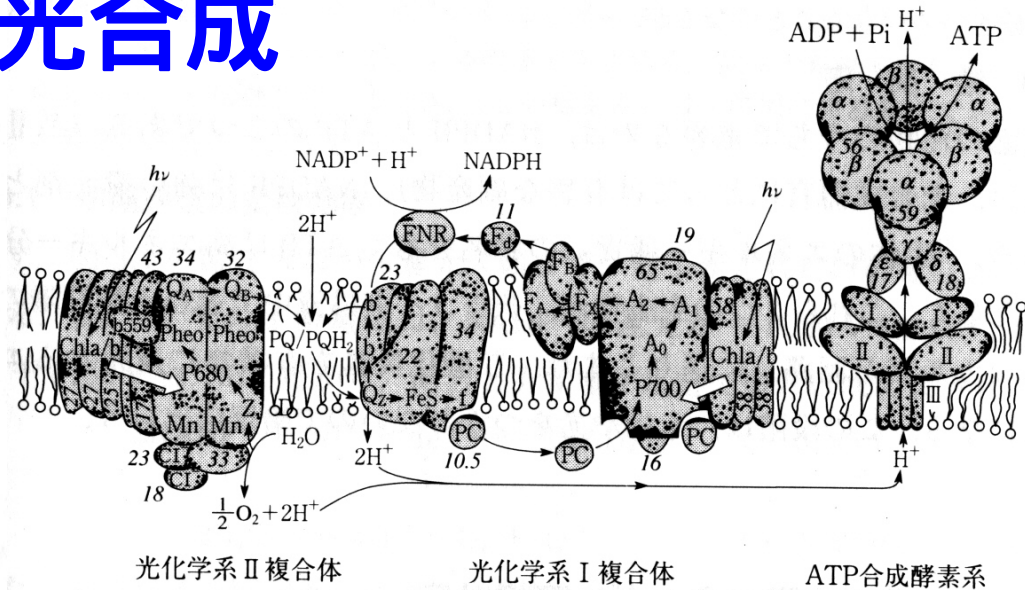
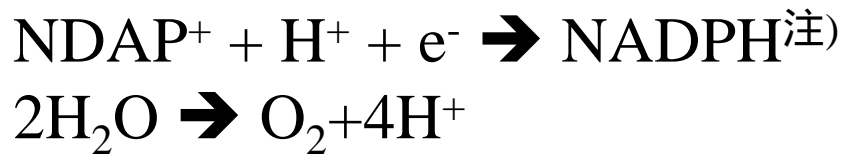
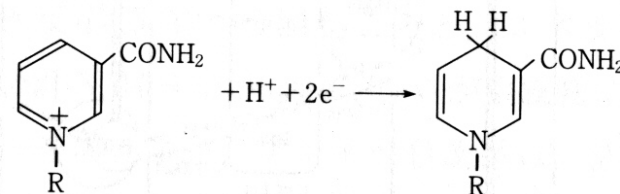


図 5.3 チラコイド膜上の分子の配置と、光励起で起こる電子・物質の流れをモデル的に表した絵
 (上が袋の外, 下が内部. 石ころのように見えるのがひとつひとつのタンパク質で, それぞれに機能分子が組みこまれている. イタリック数字は, 各タンパク質の分子量を1000で割った値)

**チラコイド: 葉緑体の中にある5~6nm厚さの袋状膜
 光合成に必要なほとんどの機能分子を含む**



注: ニコンアミド・アデニン・ジヌクレオチド・リン酸



同じ構成元素なのに

シリコンと酸化シリコン (ガラス)



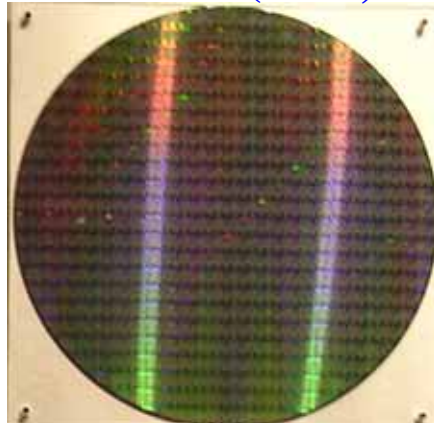
株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>



株式会社 新陽
<http://www.sinyo.jp/prod.html>

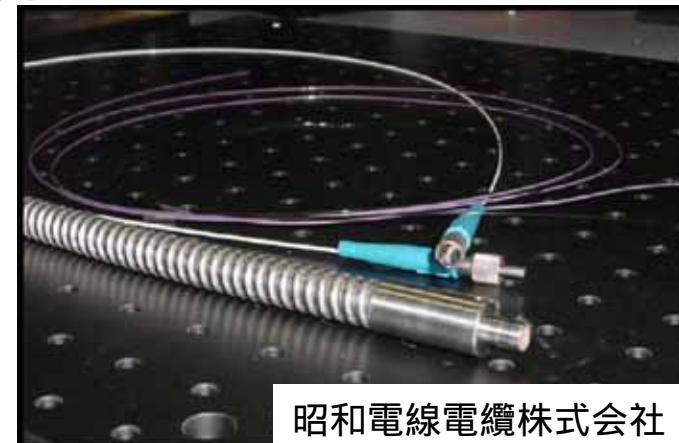
窓ガラス、食器、装飾品

コンピュータ(CPU,メモリー)



インテル博物館

光ファイバー



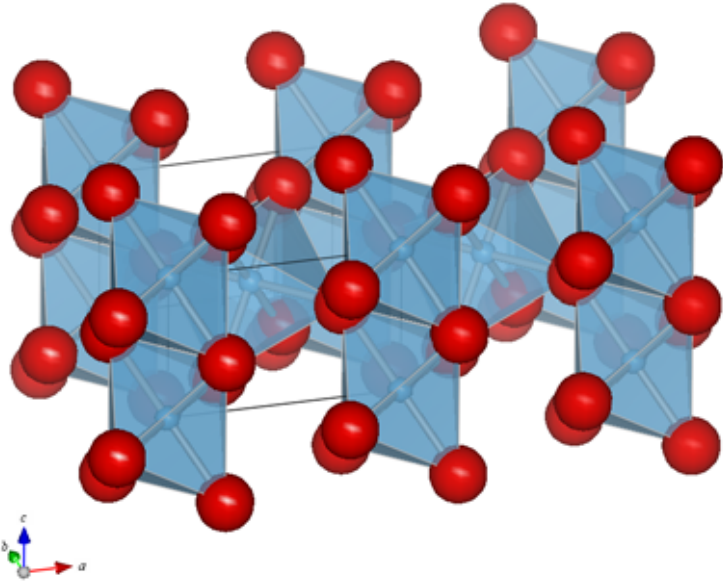
昭和電線電纜株式会社

同じ組成なのに

二酸化チタンの構造

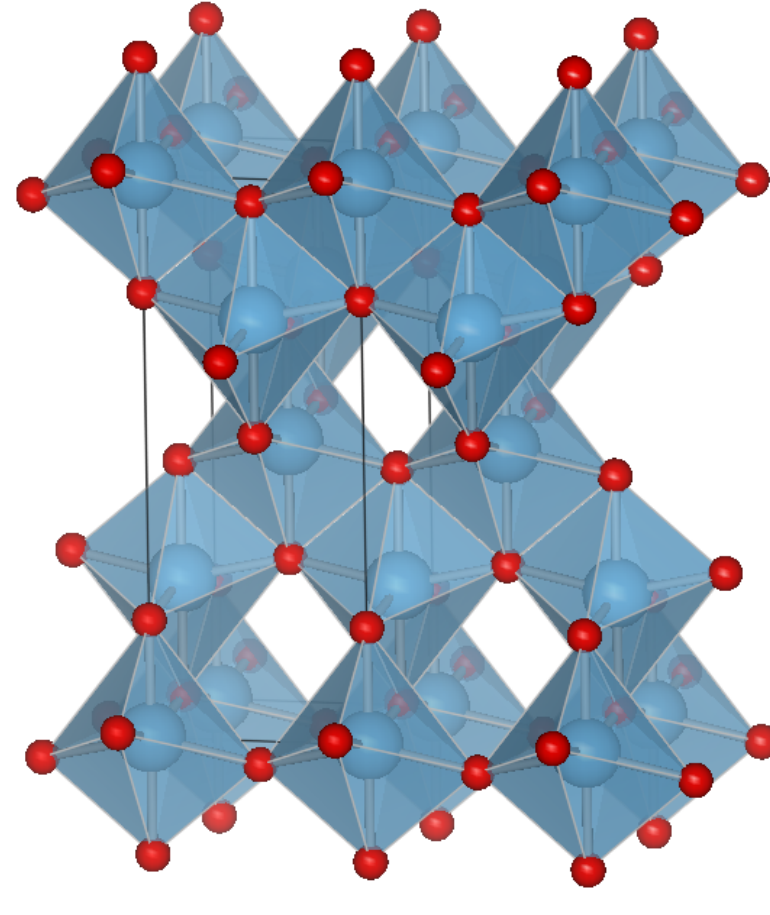
ルチル

バンドギャップ ~3.0 eV (413nm)
誘電体(セラミックスコンデンサー)



アナターゼ

バンドギャップ ~3.2 eV (387nm)
光触媒



光触媒：アナターゼ (TiO₂)

ハイドロテクト (東陶機器) http://www.toto.co.jp/hydro/hydro_2.htm

雨水で汚れが落ちる
排気ガスで分解・浄化する
カビが生えるのを抑える
イヤな臭いを抑える

セルフクリーニング効果
大気浄化効果
抗菌効果
防臭効果



タイル



外装コーティング材



ガラスコーティング材



インテリアタイル・
建材



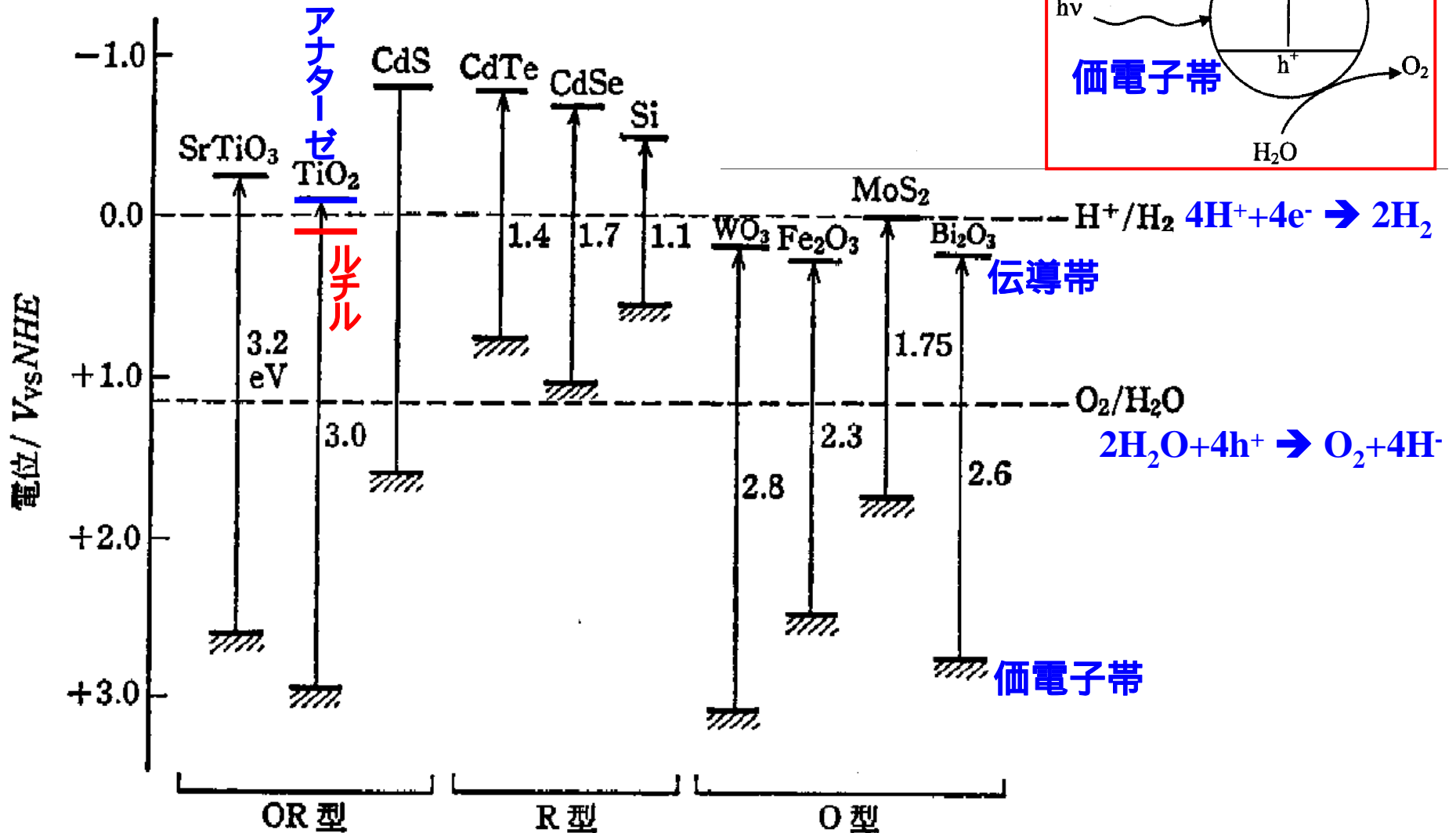
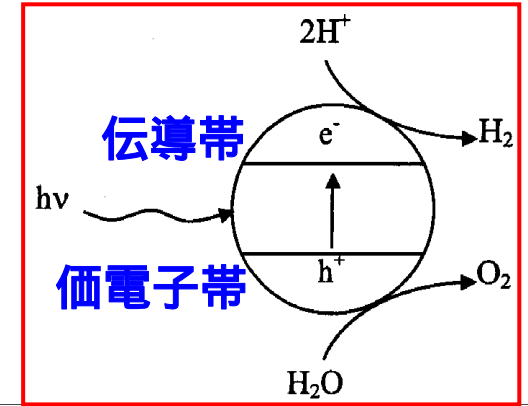
生活用品



カー用品

光触媒の原理

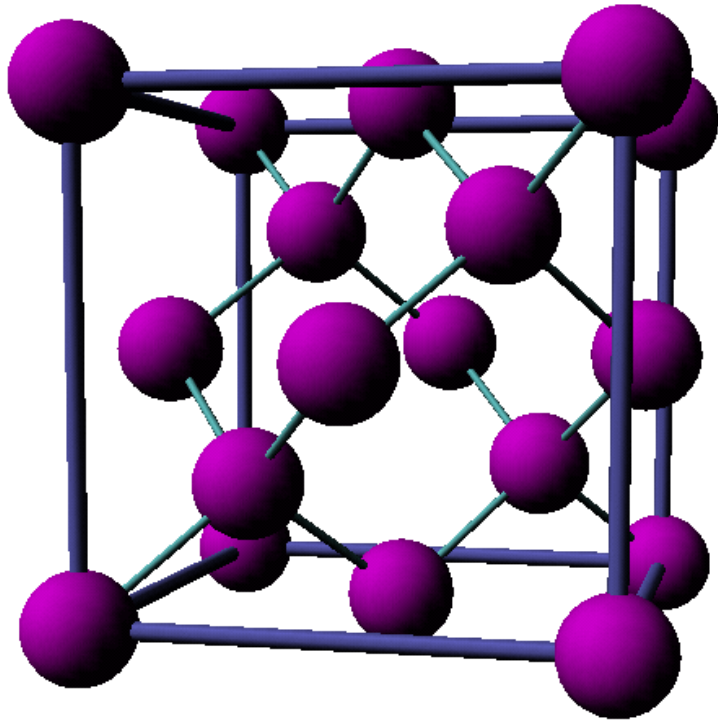
注: 光触媒のメカニズムには未だに諸説ある



シリコンの構造

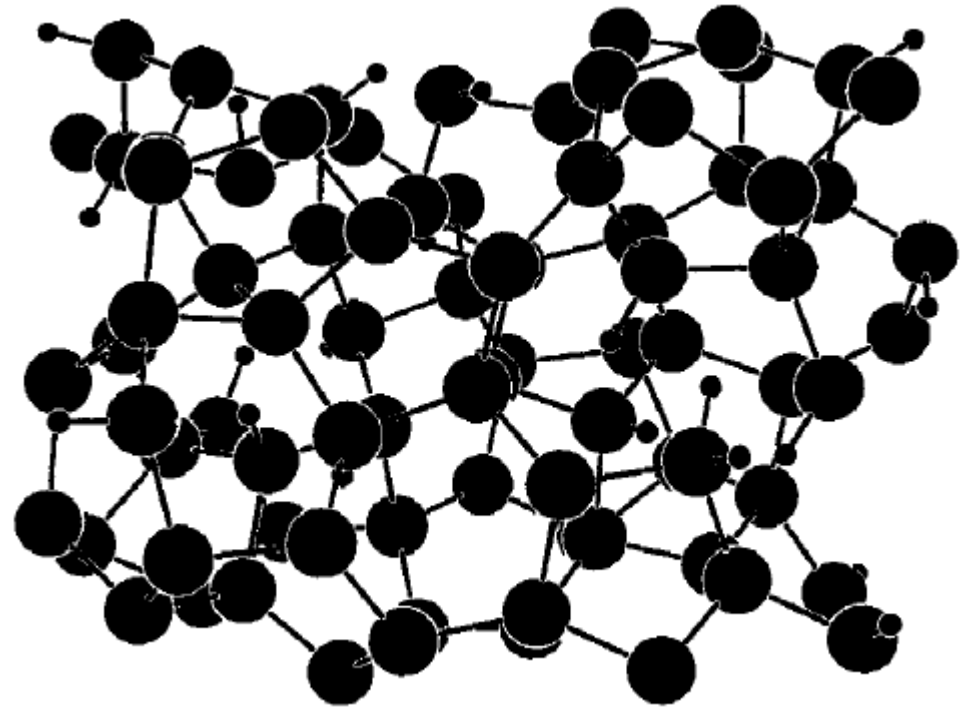
結晶シリコン

ダイヤモンド構造の結晶
バンドギャップ $\sim 1.12\text{eV}$
金属光沢(単結晶)、黄色(薄膜)
電気伝導度 $\sim 10^{-6}\text{ S/cm}$

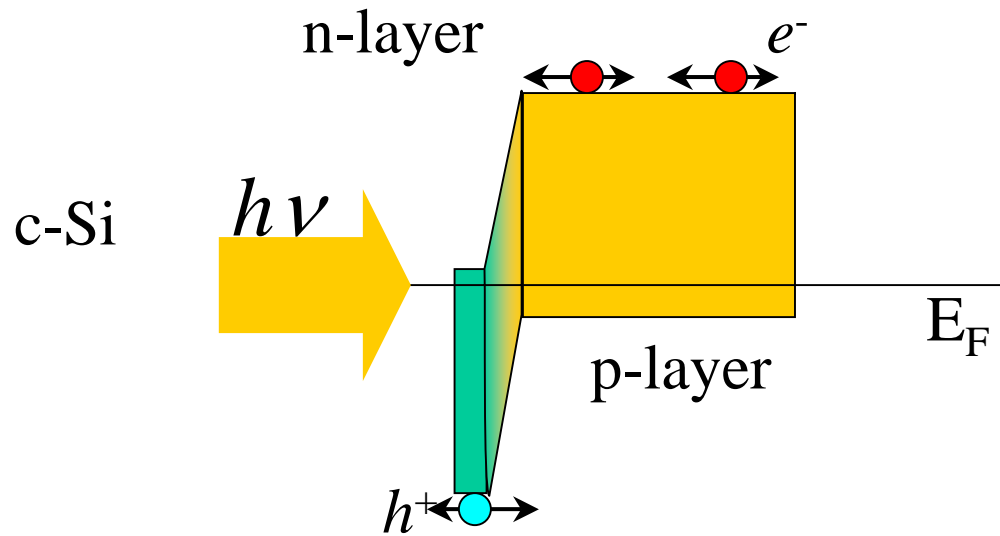


アモルファスシリコン

結晶の周期構造を持たない
バンドギャップ $\sim 1.75\text{eV}$
茶色~赤色(薄膜)
電気伝導度 $< 10^{-10}\text{ S/cm}$

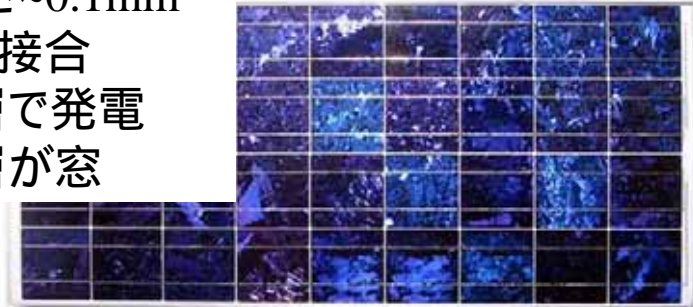


結晶シリコンとアモルファスシリコン太陽電池

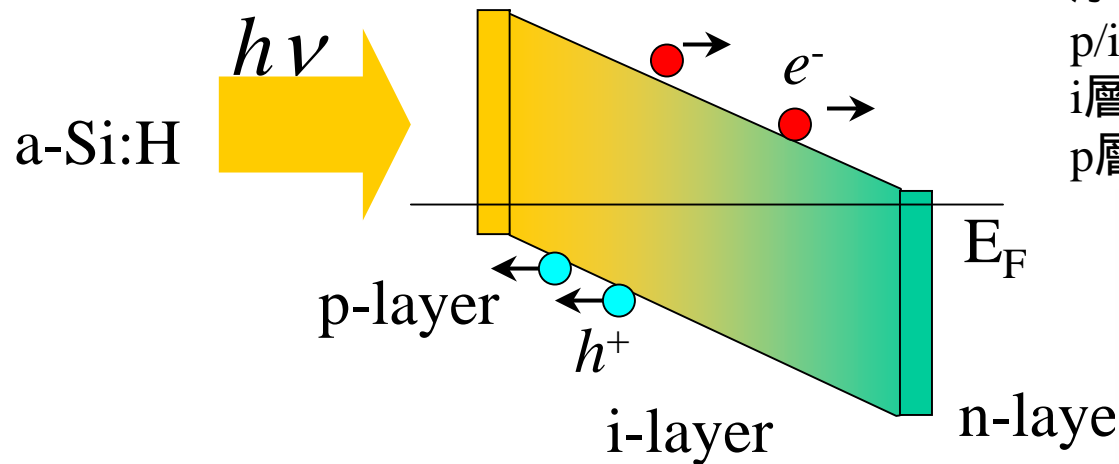


バルク太陽電池

厚さ~0.1mm
p/n接合
p層で発電
n層が窓

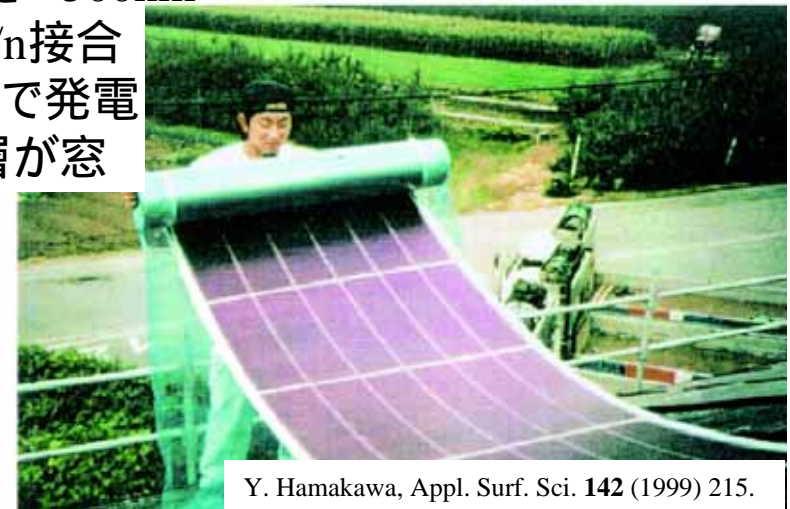


<http://www.st.rim.or.jp/%7Ehide/pv-list.html>



薄膜太陽電池

厚さ ~500nm
p/i/n接合
i層で発電
p層が窓

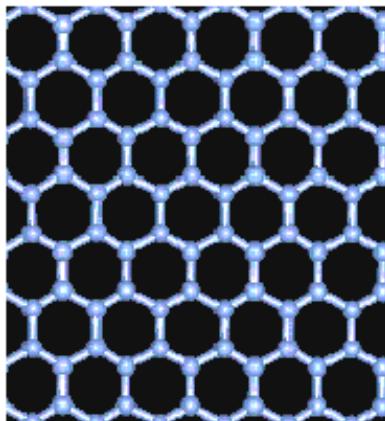


Y. Hamakawa, Appl. Surf. Sci. **142** (1999) 215.

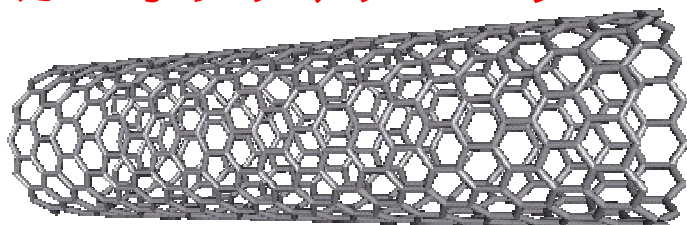
カーボンナノチューブの電子構造

カーボンナノチューブの基礎、齋藤弥八、坂東俊治 共著、コロナ社、1998

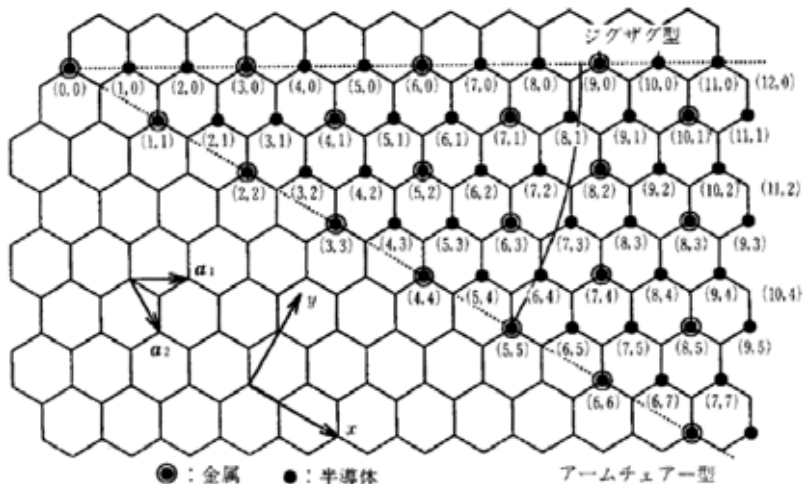
グラファイト



カーボンナノチューブ

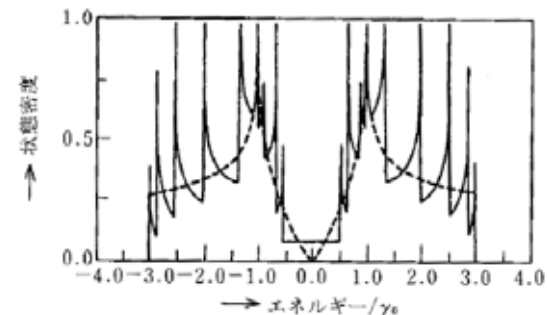


<http://www1.accsnet.ne.jp/~kentaro/youki/nanotube/nanotube.html>

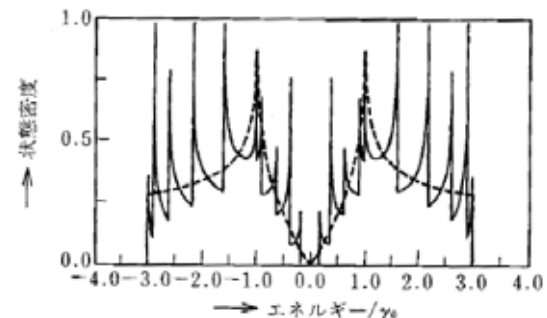


n - m が3の倍数: 金属的
その他: 半導体的

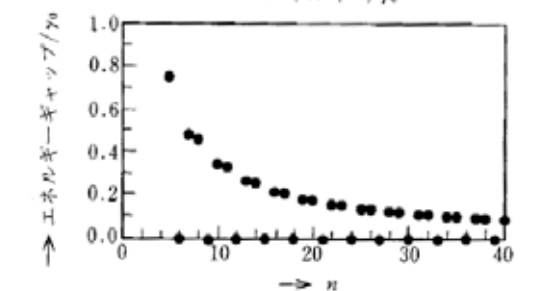
(a) $(n, m) = (9, 0)$



(b) $(n, m) = (10, 0)$



(c)



(a)はフェルミ面で有限の状態密度を持つ金属的チューブになる。一方、(b)はフェルミ面付近でエネルギーギャップが開き半導体的チューブとなる。破線はグラフェンの状態密度である。(c)は $(n, 0)$ ジグザグ型チューブのフェルミ面でのエネルギーギャップの n 依存性である。エネルギーギャップ零は金属的チューブを示す。状態密度はグラファイト単位胞当りの計算

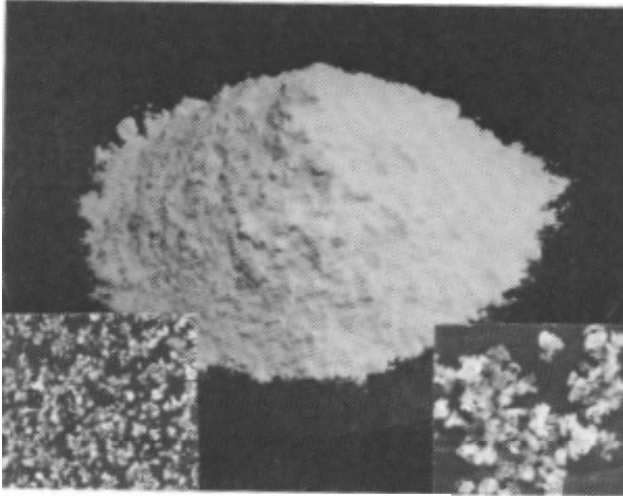
図4.4 ジグザグ型チューブの電子状態密度 (R. Saito et al.: *Appl. Phys. Lett.* 60, 2204 (1992); *J. Appl. Phys.* 73, 494 (1993) より許可を得て転載)

同じ組成、結晶構造なのに

アルミナ(コランダム型構造の Al_2O_3)

粉末

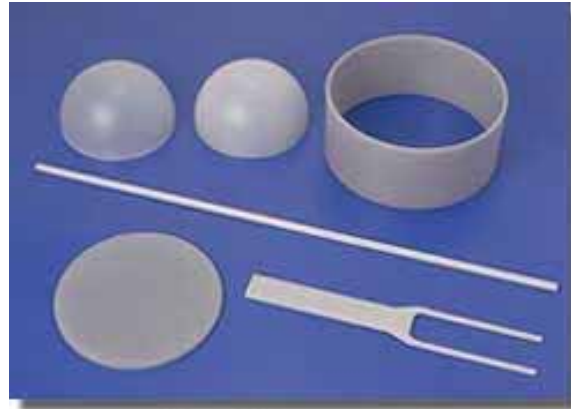
ニューセラミックス、
坂野久夫著、パワー社



“SAPPAL”透光性アルミナ

東芝セラミックス

<http://www.tocera.co.jp/ja/products/semicon/sapphal.html>



焼結体

単結晶酸化アルミニウム



The Magic of Ceramics, D.W. Richerson,
The Am. Ceram. Soc., 2000



人工宝石

中央：ルビー

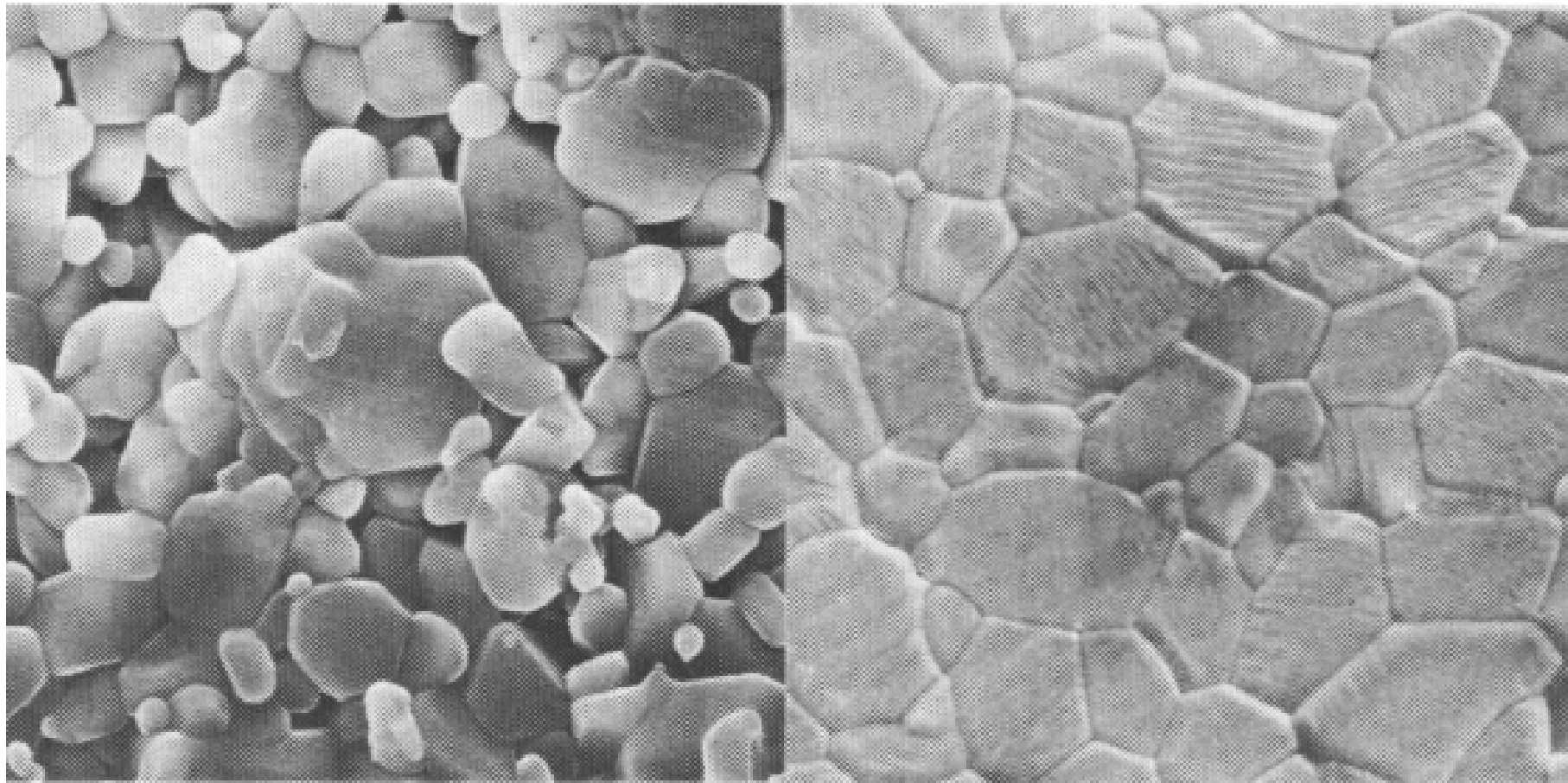
周囲：ルビー5個

エメラルド2個

擬似ダイヤモンド3個

アルミナの微構造

ニューセラミックス、坂野久夫著、パワー社



—
2.5 μ m

—
1 μ m

(a) アルミナ96%

(b) アルミナ99.9%

写真 2-1 アルミナセラミック基板の表面のSEM写真

疑問

1. なぜ主構成元素が同じなのに、物性が全く違うのか
SiとSiO₂
AlとAl₂O₃
2. なぜ構成元素が同じなのに、物性が全く違うのか
結晶シリコンとアモルファスシリコン
3. なぜ組成が同じなのに、物性が違うのか
TiO₂: ルチルとアナターゼ
4. なぜ組成が同じなのに、物性(透明性)が違うのか
アルミナセラミックス、透光性アルミナ
単結晶アルミナ

考えてみよう

1. 君たちが疑問に思うことのほとんどのことは、既に答えが出ている。
学ぶ (講義、教員)
調べる (本、論文、Web)
2. もっと多くのことは、誰も答えを知らない
調べる: 研究
3. 既に知っていると思われていることも、間違いが多い
本、論文や先生の言うことを鵜呑みにしない
納得いくまで考え直す
=> 新しい発見

**おもしろいアプリケーションを
見つけられますか？**

透明で電子活性な材料をつくる

- ・教科書の絶縁体の定義

バンドギャップが大きい物質の電気伝導度は小さい

- ・電子伝導性

キャリア濃度と移動度

(ドーピングのしやすさと有効質量、散乱時間)

- ・なぜバンドギャップが大きいと高い電子伝導が得られにくいのか？

電子構造をうまく設計すれば、
大きいバンドギャップと
高効率キャリアドーピング
が両立する

透明エレクトロニクス

Movie: <http://www.khlab.msl.titech.ac.jp/>



映画「タイムマシン」

原作 H.G.ウェルズ、サイモン・ウェルズ監督、
ドリーム・ワークス、2002年



映画「マイノリティレポート」

スティーブン・スピルバーグ監督、20世紀FOX、2002年



おわりに

- いろいろなことに疑問を持つ : 動機
- 疑問に思ったことを調べる : 学ぶ
- 生活の中で不便に思うことを見つける : 動機
- あったら面白い / 便利なものを考える : 想像
- どうやったら改善できるか調べる : 学ぶ
- 調べてもわからなかったら、新しいアイデアを試す : 研究
 - ・ 過去の本、論文、研究の歴史をきちんと学ぶ
 - ・ だが、鵜呑みにはしない : 疑う
 - ・ 基礎に立ち返って、自分の言葉で
言いなおせるまで理解する

そのためには、
基礎学問(物理、化学、固体物理)が大事

疑問のまとめと答え(?)

- Q1: なぜ半導体がさまざまな機能をもてるのか？
金属、半導体、絶縁体の電子構造
- Q2: なぜ使われている多くの半導体は共有結合性なのか？
化学結合と電子構造（講義の範囲外）
- Q3: なぜ酸化物には構造材料が多いのか？（=<本当か？）
化学結合と機械物性（講義の範囲外）
- Q4: なぜ透明電極は酸化物なのか？
共有結合性半導体とイオン結合性半導体の電子構造
- Q5: なぜ構成元素が同じなのに、物性が全く違うのか
化学結合、結晶構造、電子構造と物性の関係
- Q6: なぜ組成、結晶構造が同じなのに、物性が違うのか
セラミックス（多結晶体）の微構造（講義の範囲外）

授業予定

4/7	第1回	イントロダクション： セラミックスとその内部にある結合と性質
4/14	第2回	化学反応と簡単な相図の見方
4/21	第3回	結合の種類と結晶構造
4/28	第4回	結晶構造とマーデルングポテンシャル
5/5	祭日	
5/12	第5回	X線回折と結晶構造解析
5/19	第6回	電気伝導特性I
5/26	清陵祭準備日	
6/2	第7回	電気伝導特性II
6/9	第8回	誘電特性I
6/16	第9回	誘電特性II
6/23	第10回	磁気特性I
6/30	第11回	磁気特性II
7/7	第12回	その他の物性：超伝導特性など
7/14	第13回	まとめ
7/21	予備日、試験（未定）	
7/28	予備日、試験（未定）	
8/1~9/30	下記休業（8/1~8/3 補講期間）	