

質問コーナー

「物性なんでも Q&A」第 11 回

アモルファス

佐藤勝昭 科学技術振興機構

このコーナーでは、小生のホームページの「物性なんでも Q&A」コーナーに寄せられた質問と回答の中から、結晶工学関係者にご関心のありそうなものをピックアップしてご紹介しています。ここでは第 11 回として、結晶ではないが、気になる「アモルファス」に関する質問をご紹介します。

分類	番号	質問内容	所属
半導体物性	598	アモルファスシリコンの電子移動度と正孔移動度	企業
半導体物性	751	アモルファス半導体のキャリア濃度	企業
半導体物性	1055	結晶 Si とアモルファス Si の活性化エネルギー	学生
太陽電池	798	アモルファス太陽電池の pin 構造	学生
光記録	818	DVD-RAM 材料におけるアモルファス→結晶転移	企業
磁性	71	アモルファス磁性体	学生
被膜	828	アモルファス Al ₂ O ₃ 被膜の耐食性	企業

598.アモルファスシリコンの電子移動度と正孔移動度

Date: Thu, 30 Jun 2005 19:13:57 +0900

Q: 佐藤先生、こんにちは、S 社で半導体関係の仕事をしておりますHと申します。

先生のHPでいつも興味深い話題が展開されているのを、「こんな考え方もあるのか」と感心しながら見させて頂いております。

質問はSiの移動度についてです。単結晶Siのドリフト移動度は、電子で1500cm²/Vs、正孔で450cm²/Vsと教科書に出ております。これがa-Si:Hになると電子で1cm²/Vs程度、正孔で0.01cm²/Vs以下などあるのですが、アモルファス状態で正孔の移動度が電子に比較して極端に低くなる理由はなぜなのでしょう？単結晶の場合の比とアモルファスの場合の比が違いすぎる理由が知りたいのですが、お教えいただけますでしょうか？

Date: Thu, 30 Jun 2005 20:27:03 +0900

A: H 様、佐藤勝昭です。

水素化アモルファスシリコンの伝導機構は、必ずしも完全に解明されている訳ではありません。一応の理解は、長距離秩序が欠落していることによって周期ポテンシャルが乱れているため、エネルギー帯の状態密度はすそを引いたものとなっており、伝導帯の移動度端より下、価電子帯の移動度端より上では、アンダーソン局在がおきています。このため、電子移動は、結晶シリコンのようなバンド中のキャリアのドリフトではなく、Variable range hopping という機構でピョンピョンと跳んで移動しています。従って a-Si:H の移動度は、結晶中のスムーズ電子移動ではなく、hopping の平均的な移動を表しています。

結晶における電子、ホール移動度は、あくまで、parabolic なバンドの k 空間における曲率の逆数として定義される有効質量を前提とする量であり、周期ポテンシャルがなければ定義出来ない量となっています。アモルファスにおいては、周期ポテンシャルがないので、波数 k はもはやよい量子数ではありません。従って、電子と正孔の移動度の比を結晶と比較することそのものに意味がありません。¹

a-Si:H で電子移動度が正孔移動度より大きいのは、正孔がより強く局在しているため、価電子帯の方がホッピングの際のポテンシャル障壁が高いことを意味しています。ダングリング・ボンドによるギャップ内準位が価電子帯のすぐ近くに現れるため、トラッピングを伴って、見かけ上局在性が強いのかも知れません。a-Si:H は H を 15-25% も含むため、これを単純にシリコンのアモルファスバージョンと考えることはできず、珪素と水素の合金または化合物と考えるべきでしょう。従って、結晶シリコンと比較することにあまり大きな意味があると思えないのですが・・・。

¹ この回答に出てくる用語の解説は、拙著「半導体物性なんでも Q&A」p107-p111 に書いてあります。

Date: Fri, 1 Jul 2005 10:36:56 +0900

Q2: 佐藤先生

こんにちは、a-Si:Hの移動度について質問させていただいたS社のHと申します。こんなにも素早くご回答いただけるとは、大変驚くと共に、つまらない質問にも真摯にお答えいただいたことに深く感謝いたします。

「水素化アモルファスシリコンには、水素が10%以上含まれているので、これはシリコンと水素の合金(化合物)と考えるべきである」とのご意見は、まさにその通りだと、指摘されて初めて思い至りました。

そこで少し別の疑問が湧いてきたのですが、間抜けな質問ついでにもう一つお聞きしても宜しいでしょうか? a-Si:Hを何らかの手段で多結晶化させていくと、水素の含有量も減ると同時に、伝導スタイルも結晶に近づいてくると思いますが。この時、電子と正孔の移動度の比も結晶の値に近づくと思うのですが、この近づき方は漸近的なものになるのでしょうか?それとも、何かの値(水素量?準位数?)が閾値を越えると急に結晶に近くなるという変わり方になるのでしょうか?

「意味のない質問だ」と仰りそうな予感もいたしますが、意味があるかどうかとも不確かなので、何かヒントをいただけると幸いです。

Date: Fri, 1 Jul 2005 11:45:42 +0900

A2: H様、佐藤勝昭です。

アモルファスを微結晶化しますと、初期の段階では、微結晶の粒子同士が離れているため、その間をホッピングする伝導機構なので、アモルファスとあまり変わらないのですが、微粒子のサイズが拡大するにつれて結晶と同様の性質を示すようになります。

Date: Fri, 1 Jul 2005 12:01:45 +0900

AA:佐藤先生

こんにちは、Hです。今回の質問にも大変分かりやすい回答をいただきまして、どうも有り難うございました。HPで展開される話題を楽しみにしております。

751. アモルファス半導体のキャリア濃度

Date: Fri, 10 Feb 2006 13:00:13 +0900

Q: はじめまして。私はR大学大学院で物質化学を専攻している修士1回生Tと申します。

半導体のキャリア濃度について調べているのですが、どうしてもわからないことがあり、御質問させていただきました。同一物質の半導体において、アモルファス材料のように構造に欠陥を有する場合、欠陥を持たないものに比べてキャリア濃度が変化することは起こるのでしょうか?

お忙しい中、まことに申し訳ありませんが、ご教授していただくと幸いです。よろしくお願ひします。

Date: Fri, 10 Feb 2006 14:55:14 +0900

A: T君、佐藤勝昭です。

半導体においては、結晶相と非晶質(アモルファス)相とでは、単結晶に「欠陥」が入ったものというより、別物質と考えた方がよいでしょう。

結晶相では、キャリア濃度は(活性化した場合)ドーブした不純物の濃度と同程度です。それに対し、アモルファス相では、伝導帯の底がエネルギー的に大きく揺らいでおり状態密度はバンドギャップの中程まで広がっています。電子が、ポテンシャルの底に捕まると局在してしまいます。つまりキャリアとして働かないのです。その上、ダングリング・ボンドによる電子の捕捉も加わり、一般にアモルファス半導体ではドーブした原子のせいぜい1%位しか活性化しないのです。

Date: Fri, 10 Feb 2006 21:40:26 +0900

AA:佐藤勝昭先生へ

R大学大学院のTです。メールいただきました。とても参考になりました。お忙しい中、本当にありがとうございました。

1055. 結晶SiとアモルファスSiの活性化エネルギー

Date: Wed, 6 Feb 2008 21:51:04 +0900

Q: 初めまして。私はK大学電気電子工学科3年のMと申します。

いつも物性なんでもQ&Aを拝見させていただいております。今回こちらでいろいろ調べて見たのです

がどうしても解らなかったので質問させていただきたくらいと思いメールを出させてもらいました。

質問内容

学校の講義でアモルファスシリコンの活性化エネルギーは、結晶シリコンに比べて大きくなると聞いたのですが、何故大きな数値になるのかがわかりません？

どうぞ宜しくお願いいたします。

Date: Wed, 6 Feb 2008 23:41:04 +0900

A: M 君、佐藤勝昭です。

活性化エネルギーといってもいろいろなものがありますが、ここでは、キャリア密度の活性化エネルギーのことだと考えておきましょう。

真性半導体の場合、キャリア密度 n の温度依存性は、

$$n=(N_c N_v)^{1/2} \exp\{-(E_c-E_v)/2kT\}=(N_c N_v)^{1/2} \exp\{-E_g/2kT\}$$

と表されます。 N_c , N_v はそれぞれ伝導帯および価電子帯の状態密度, $E_g=E_c-E_v$ はバンドギャップです。従って、活性化エネルギー E_a は $E_g/2$ で表されます。

結晶シリコンの E_g は 1.1eV, 水素化アモルファスシリコン(a-Si:H)の E_g はほぼ 1.7eV です。従って、結晶シリコンの活性化エネルギーは、 $E_a=0.55eV$, アモルファスシリコンの活性化エネルギーは $E_a \sim 0.85eV$ です。

不純物半導体の場合の活性化エネルギーは、ドナーやアクセプターの準位で決まりますので、必ずしも、上の議論は成り立ちません。

798. アモルファス太陽電池の pin 構造

Date: Fri, 16 Jun 2006 22:55:29 +0900

Q1: H 大学の O です。

太陽電池の話ですが、アモルファス太陽電池は pin 構造ですが、単結晶も多結晶も pin 構造なのですか？それとも pn 構造なんですか？ SiGe の多結晶の太陽電池も今までの多結晶構造の太陽電池の仕組みと同じなんですか？最近の研究なので本にのってません。教えてください。お願いします。

Date: Sat, 17 Jun 2006 00:56:53 +0900

A1: O 君、佐藤勝昭です。

pin 構造はアモルファス太陽電池のみです。通常の結晶系のものは pn 接合です。

SiGe 多結晶太陽電池については私もよく分かりません。下記の原著論文をお読み下さい。

Noritaka Usami, Wugen Pan, Kozo Fujiwara, Toru Ujihara, Gen Sasaki and Kazuo Nakajima: Relationship between Device Performance and Grain Boundary Structural Configuration in a Solar Cell Based on Multicrystalline SiGe; Japanese Journal of Applied Physics Vol. 43, No. 2B, 2004, pp. L250-L252

Date: Sat, 17 Jun 2006 11:35:14 +0900 (JST)

Q2: 太陽電池の pin 構造と pn 構造はどっちがいいのですか？二つの構造の長所と欠点を教えてください。pn 構造の Si 内部で電子と正孔ができると本に書いてあったのですが、よく分かりません。教えてください。お願いします。

Date: Sat, 17 Jun 2006 12:40:15 +0900

A2: O 君、佐藤勝昭です。

この件については、「太陽エネルギー工学」138 ページに出ている説明に沿って説明（一部表現を変えています）しておきましょう。

アモルファス太陽電池の基本的構造は、pin であり、一般的には、p 層の厚さは 5 -20nm 程度、i 層の厚さは 400-600nm 程度、また n 層の厚さは 10-30nm 程度と設定されています。

現在の太陽電池級のアモルファスシリコンにおける少数キャリアの拡散長は、最大でも 100nm のオーダーですから、もしキャリアの拡散のみで光生成キャリアの収集を行うとすれば、セルの厚さを 100nm の薄さにする必要があります。

しかし、これでは、(太陽光が十分吸収されず透過してしまうので) 太陽光スペクトルを有効に利用できません。内蔵電界を利用しないと効率を上げることができません。しかし (n 層とか p 層のように) ドープし

たアモルファスシリコンは構造欠陥が大きいため、内蔵電界が存在する領域（空乏層とか空間電荷領域と呼ばれる領域）の幅がノンドープ（i層）に比べてはるかに小さくなってしまい、pn接合だけでは、光キャリア生成・輸送層として用いることが難しいのです。

pin接合構造は、これらの点を考慮して、アモルファス太陽電池に採用されたのです。すなわち、光キャリア生成・輸送は（欠陥の少ない）i層で行い、p層およびn層はi層にキャリアドリフトを促進する内蔵電位差を作り出し、光キャリア収集のための電極層としての役割を果たすのです。

Date: Sun, 18 Jun 2006 00:15:12 +0900

AA: わかりました。ありがとうございました。

818. DVD-RAM 材料におけるアモルファス→結晶転移

Date: Mon, 31 Jul 2006 14:08:48 +0900

Q: 佐藤 勝昭 様

お世話になります。S**社のY**と申します。私ども、DVD-RAMの記録層の観察を試みているのですが、なかなかわからないことだらけであり、検索中に佐藤先生のホームページを拝見させていただきました。結晶工学も学ばれたということで、こちらの勝手に申し訳ありませんが失礼を承知で下記の3点をお教えいただきたく、ご連絡いたしました。

第一に、DVD-RAMの記録層はGe:Sn:Te=2:2:5の割合なのですが、この割合での格子定数など観測されましたでしょうか。

もし知っておられましたら、教えていただけないでしょうか。

第二に、DVD-RAMの記録層の特性はどのくらい小さくしたらなくなってしまうのか、また、変化してしまうのでしょうか。

第三に、相変化の様子（結晶⇄アモルファス）は顕微鏡で見てすぐわかるのものでしょうか。

以上です。

ご多忙中、ご迷惑をおかけいたしますが、よろしく願いいたします。

Date: Mon, 31 Jul 2006 17:16:53 +0900

A: Y様、佐藤勝昭です。

(1) 通常DVD-RAMはGe₂Sb₂Te₅を使っていて、結晶化速度を上げるためSnを添加している(たとえばJpn. J. Appl. Phys. Vol. 40 (2001) pp. 5930-5937)ので、Ge₂Sn₂Te₅についてはデータを持ち合わせません。コンセプトとしては、Snは同じIV属であるGeのサイトを置換するので、(Ge_{2-x}Sn_x)Sb₂Te₅となるのではないかと存じます。

Ge₂Sb₂Te₅の格子定数の温度変化に関しては、SPring-8のサイトに精密な測定結果が出ています。

また、産総研のHPによると、Ge₂Sb₂Te₅にはNaCl型のものと変形した型のものがあり、この間の相変化があることを述べています。(Nature Materials 3, 703-708 (2004))

参考にしてください。

(2) DVD-RAMの記録層を「どのくらい小さく」したら特性がなくなるかというご質問ですが、膜厚を薄くしたらという意味でしょうか？

多層DVD-RAMにおいては、奥の層に光が到達し反射光の減衰を最小限にする必要があるため、浅い層の膜厚は極端に薄くなっています。どこまで薄くして記録できるか、再生できるかは、各社のノウハウ的な部分でもありますので、御社内で担当部署の方に聞いてください。

(3) 相変化の様子（結晶⇄アモルファス）は顕微鏡で見てすぐわかるかという質問ですが、本来相変化ディスクでは結晶とアモルファスの光学定数の違いを利用して情報を読み取っているのですから、顕微鏡で観測できないはずはないのですが、実際にやってみるとコントラストがとれないですね。DVDでは保護層と相変化膜との多層になっており、トータルでコントラストが高くなるようになっていますから、裸の膜では観測がむずかしいのです。また、DVD構造になっていた場合にも、相変化した部分の大きさは直径0.5μm程度しかありませんから、油浸レンズなどNAの大きな光学系を使って観測しないと分解しないかも知れません。

Date: Mon, 31 Jul 2006 17:36:27 +0900

AA: 佐藤 勝昭 様

お世話になります。お手数をおかけしますが、「なんでもQ&A」への公開は匿名希望でお願いいたします。早急な対応、ありがとうございました。とても参考になりました。

これからもお手数をかけることがあると思いますがそのときはよろしく願いいたします。

71. アモルファス磁性体

Date: Mon, 28 Jan 2002 03:33:18 +0900

Q: こんにちは。

突然のメール、誠に申し訳ございません。私は、電気工学を専攻している学生 K です。材料の分野で、質問があるのですが、よろしいでしょうか？アモルファス磁性体とはどういったものなのでしょう？よろしく願い致します。

Date: Thu, 31 Jan 2002 11:06:56 +0900

A: K 様、佐藤勝昭です。メールありがとう。

お尋ねの「アモルファス磁性体」ですが、MD や MO の媒体として使われている TbFeCo という合金薄膜は、アモルファス磁性体の代表選手です。

アモルファス amorphous(非晶質)というのは、morph (形)がない(a-は否定の接頭辞)ということで、原子配列が結晶のような長距離秩序²を持たない固体のことを言います。液体では原子は不規則でランダムに並んでいますよね。この状態を凍結したのがアモルファスなのです。たとえば、Fe, Si, Bなどを混ぜてつばで高温に熱して融解しておき、高圧ガスの方でノズルから、高速回転する金属ドラムに向けて噴射すると、液体が急冷されてアモルファスになります。このような材料は、急冷アモルファス合金とよべれます。一方、MD の TbFeCo は冷却した基板にスパッタ法で成膜することでアモルファスになります。

アモルファス磁性体の特徴は、原子配列には長距離秩序がないのに、磁気的には長距離秩序をもち、強磁性やフェリ磁性になることです。これは、金属強磁性の起源とも関係していますが、伝導帯の 3d 電子間の交換相互作用によって磁性が生じているからです。

なぜアモルファス磁性体が MD に実用されるかという点、

- (1)アモルファス TbFeCo は垂直磁気異方性をもち、かつ、磁気光学効果が大きい。
- (2)光磁気記録ではレーザー光を 1 μ m以下に絞って使うが、多結晶媒体だと粒界による光散乱のためノイズが大きいのに対し、アモルファスだと粒界がないので、低雑音である。
- (3)低温成膜なので、ポリカーボネートなどの安価なプラスチック基板に成膜することができる。
- (4)金属間化合物ならば組成比が 1:2 とか 1:3 とか定比でないと形成されないが、アモルファスだと任意の組成比がとれるので、特性を調整しやすい。

などの特徴があるからです。

急冷非晶質合金薄膜は、磁気的に非常にソフトであるという性質をもち、トランスの磁心としてヒステリシス損が小さいという優れた特性を示します。もし、日本で、柱上トランスや変電所のトランスの磁心をすべてアモルファス合金にすれば四国 4 県の電力消費量くらいを節約できるという話を 20 年くらい前に聞いたことがあります。特許の関係で普及しないということです。

(磁性体でなければアモルファスの状態はいっぱいあります。たとえば、電卓についている太陽電池セルはアモルファスシリコンですし、CD-RW や DVD-RW に使われている相変化記録媒体は InSbTe などのアモルファス合金薄膜ですし、ワイングラスや窓のガラスはアモルファスです。)

詳しくは、専門書を読んでください。堂山・山本編「アモルファス材料」(東京大学出版会、1985)などが読みやすいと存じます。

Date: Mon, 4 Feb 2002 01:36:06 +0900

AA: K です。私のような見ず知らずの者に、あのように詳しく説明して下さって、とても嬉しかったです。アモルファスに対しての理解が深まったと同時に興味もさらにわきました。ほんとうにありがとうございました。

828. アモルファス Al₂O₃ 被膜の耐食性

Date: Thu, 10 Aug 2006 22:44:41 +0900

Q: 佐藤先生

初めまして S 社の N と申します。同社で研究開発に携わるものです。Web 上では匿名でお願いいたします。先生の HP をいつも拝見させていただき、色々と勉強させていただいています。

このたびはアルミニウムの酸化皮膜について先生のご意見を伺いたく、メールさせていただいた次第です。あまり知見のない分野なのでお門違いな質問になってしまうかもしれませんがお許しください。

一般にアルミの酸化皮膜は耐食性に優れますが、酸・アルカリ溶液中では容易に破壊されるということは色々な文献や HP に載っております。

²長距離秩序 long range order とは、いくつもの原子にもわたって全体として規則をもっている状態のことです。

ところが別の文献では Al_2O_3 が酸やアルカリ中で、耐食性を示す皮膜になると言った話や、Al 表面上に Al_2O_3 を意図的にパターンニングし、Al を酸エッチングする際のマスクにすると聞いた話も聞きます。相反する話で少々混乱しているのですが、Al と Al_2O_3 では酸やアルカリ溶液中で同じように溶解するとしても、溶解速度が相当に異なるといった理解でよろしいのでしょうか？先生のご意見は如何でしょうか？

また、上記のような理解で正しい場合、最も簡易的な耐食性処理はアルミの酸化皮膜をより厚く成長させることになると思うのですが、先生は Q&A で化成処理を例示されています。

化成処理ですとたいいていの場合、 Al_2O_3 と Cr 系の複合皮膜になると思いますが、このような複合皮膜ではなくて、純粋な Al_2O_3 皮膜を成長させる手法を何かご存知でしょうか？

Date: Fri, 11 Aug 2006 11:23:46 +0900

A: N様、佐藤勝昭です。

Al_2O_3 の結晶はサファイヤあるいはコランダム（鋼玉）と呼ばれる宝石で、ルビーは $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Cr}$ 、グリーンサファイヤは $\text{Al}_2\text{O}_3:\text{Fe}$ です。サファイヤは耐酸性が強く、通常の酸やアルカリでは変化しません。

一方、Al の表面を酸化したときにはアモルファスの Al_2O_3 ができます。アモルファス Al_2O_3 の超薄膜（厚さ数Å）は最近話題の MRAM に使われるトンネル磁気抵抗素子の障壁層に使われていることでも知られますが、Al をプラズマ酸化して作られます。

ご質問の Al 酸化皮膜とは、いわゆるアルマイト加工（酸の中で陽極酸化）で形成したものと存じます。文献により、Al 酸化被膜の耐食性についての記述が異なるということですが、酸化被膜の形成法や厚さ、構造によっても違うのではないのでしょうか。陽極酸化するとアモルファス Al_2O_3 の多孔質の厚膜が形成されます。シュウ酸を用いて陽極酸化した酸化被膜は、耐食性に優れると言われます。

アモルファス Al_2O_3 の耐酸性について私は詳しくはありませんが、金属の Al に比べれば遙かに耐酸性に優れていると思います。

アモルファス Al_2O_3 は一種のガラスですからフッ酸系のエッチャントで溶かすことはできます。下記文献には、 $\text{HNO}_3\text{-HF-H}_2\text{O}$ 溶液で完全に除去できると書かれています。

Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section B: Beam Interactions with Materials and Atoms Volumes 127-128 , 2 May 1997, Pages 596-598

Date: Fri, 11 Aug 2006 13:27:59 +0900

AA:佐藤先生

早速御回答いただきありがとうございました。陽極酸化膜とでは差があるにせよ、アモルファス Al_2O_3 膜でも、ある程度の耐食性は見込めるということですね。また質問させていただくこともあると思いますが、その際はどうぞよろしく願いいたします。

連絡先：独立行政法人 科学技術振興機構(JST) イノベーション推進本部

〒102-0075 東京都千代田区三番町 5 三番町ビル

e-mail: katsuaki.sato@nifty.com

(2010年 12月 2日)