

Ge-Se-Te 系ガラスの電気的性質

丸野重雄・川口 健・間瀬勝好*

材料開発研究施設

(1982年9月6日受理)

Electrical Properties of Glasses in the System Ge-Se-Te

Shigeo MARUNO, Takeshi KAWAGUCHI and Katsuyoshi MASE*

Materials Research Laboratory

(Received September 6, 1982)

Direct current conductivity of Ge-Se-Te glasses, prepared by quenching in air after melting in evacuated sealed silica ampoules, have been studied in a temperatures between 20 and 120 °C. It has been found that the conductivity of the glasses increase with increasing Te content, and that the change in the conductivity is closely associated with the pre-exponential term in a formula for the temperature dependence of conductivity. The electrical activation energy, otherwise, does not markedly change for Te concentration. This experiment suggests that the substitution of Se in the glass structure by Te results in the increase of density of state at around the lower edge of the conduction band of glasses. The electrical activation energy of $\text{Ge}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$ glasses, having distorted three-dimensional network structure, was about 1.5 times as great as that of $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ glasses, structure of partially cross-linked Se-Te chains with Ge. The high Te-containing annealed samples give the metallic conduction, i. e., the conductivity markedly increased and the activation energy became about zero, and that is due to the formation of continuously precipitated—crystals with low electrical resistivity such as GeTeSe^* (GeTe crystal in which Te is partially substituted by Se) and Te-rich SeTe^* (Se partially substituted by Te).

1. 結 言

カルコゲナイドガラス(たとえば, $\text{As}_2\text{Se}_3-\text{As}_2\text{Te}_3$ 系など)の物性的研究は, その初期においては赤外線透過などの光学的応用を目的として行なわれてきた。一方, Se や Ge などの単一元素からなる非晶質半導体の研究は, 非晶質固体の物性を結晶のそれと比較検討し, その基本的な相異点を解明することに重点を置いて研究が進められてきた。これらの研究を背景に, 1968年, Te を含むガラス半導体において可逆的スイッチおよびメモリー現象が Ovshinsky によって見い出され¹⁾, それ以来カルコゲナイドガラスの電気的光学的特性をはじめとする物性研究が, その応用を意図して極めて盛んに行なわれるようになった。

電気的スイッチ現象(一般には, threshold-switch 現象と呼ばれている)は, 閾値以上の電界を印加すると高抵抗状態から低抵抗状態に変化し, 電界を除くともとの

高抵抗状態に回復する現象である。一方, 電気的メモリー現象(一般には, memory-switch 現象と呼ばれている)では, 電界を除いても低抵抗状態が保持され, そしてメモリーの消去(高抵抗状態への回復)は電流パルスによって行なうことができる。両現象とも高電界下におけるジュール熱によるガラスの部分的な組成変化あるいは結晶化によるものと考えられている。

これらの現象は, 本実験試料の1つである $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ 系ガラスにおいても見い出され²⁾, $x=50$ の組成のガラスでは memory-switch 現象が, $x=40$ および30では threshold-switch 現象が($x=30$ の threshold 電圧は $x=40$ のものより高い)みられる。このように Te 含有量の違いによって, 電気的特性が大きく異なり, さらにたとえば上述の $x=50$ の試料における現象が, GeTeSe^* 結晶(GeTe 結晶の Te の一部が Se によって置換されたもの; 以下同様に表示する)の導電路(lock-on path)の生成に起因することなど, カルコゲナイドガラスの電気的性質が, 単結晶 Si, Ge の場合とは異なり, 組成や

*現:東京芝浦電気株式会社

構造の変化によって支配される。

Ge-Se-Te 系ガラスのガラス化範囲は、 GeSe_2 と Te を結ぶ線を境にして2つに区分される (Fig.1 参照)。そして Se 含有量が多く Ge 含有量の少ない Se-GeSe₂-Te 領域 (A 領域) と Se 含有量が少なく Ge 含有量の多い GeSe₂-Ge-Te 領域 (B 領域) において、形成されるガラスの構造が異なり、A 領域では Se-Se および Se-Te 鎖状部分が Ge によって架橋された構造が、B 領域では GeSe₂ の Se が Te で置換された GeX₂ 型の四面体構造をもととした 3 次元構造が考えられている³⁾。

本研究では、A および B の領域のガラス構造の違いおよび Te 含有量の増加にともなう電気的性質の変化を、直流導電率の温度依存性をもとに調べた。また同時に、本実験試料のスイッチングおよびメモリー現象に関する電気的特性を把握するため、各ガラスをそれぞれの結晶化温度で熱処理した結晶化試料についても同様の実験を行ない比較検討した。

2. 実験方法

試料は、純度99.999%の Ge, Se, Te* を目的に応じた組成になるように秤量し(総量15g)、透明石英管中(内径13mm)に約 10^{-5} Torrの真空度で封入し、1000℃で約10時間、電気炉中で熔融攪拌した後、空気中で急冷することにより作製した。ガラスとしての判定は、試料の破断面および電気抵抗の大きさを参考にして、X線回折により行なった。Fig.1に本研究で用いられた試料の組成を黒丸で示す。破線は、Ge-Se-Te系のガラス化範囲である。

急冷試料をウェーハ状(厚さ約0.5mm)に切断し、両面を SiC (#2000), $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ (0.3 μ), マイロネット (Buehler)で順次研磨して鏡面にした。ついで、約 10^{-5} Torrの真空度で、オーミック接触のえられる金を両面に蒸着して(膜厚:約500Å)電気測定用の試料とした。測定に際しては、試料の表面電流を取り除くために、両面の電極にガードリングをつけた。銅線(0.1mm ϕ)のリード線をインジウムを用いて金電極に付けた。直流導電率の測定は、エレクトロメータ(タケダ理研 TR-8651, 入力抵抗 $10^{14}\Omega$)と定電圧電源(FLUKE 415 B)を用いて行なった。直流導電率の温度特性(20~120℃)の測定は、試料の酸化を防ぐために N₂ 雰囲気中で行なった。

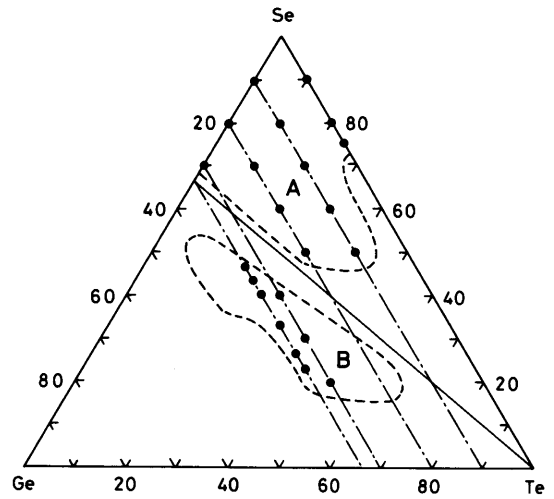


Fig. 1 Compositions of samples used in the present experiment and glass forming regions (in atom, %) enclosed with dashed lines.

結晶化試料を得るための熱処理は、DSC 曲線から求められた結晶化温度(発熱ピークの低温側の接線とベースラインの交点)でガラス試料を約3時間 N₂ 雰囲気中で加熱することにより行なった。

3. 結果および考察

Ge-Se-Te 系ガラスは、Ge と Se によって形成される基本構造の Se に Te が置換してゆく構造であり、Te 含有量の増加にともなうガラスの熱的挙動³⁾や電気的メモリー・スイッチング特性²⁾が変る。それゆえ、ガラスの骨格構造の形成に最も大きな影響を及ぼすゲルマニウムの含有量ごとに、ガラスを Se_{100-x}Te_x系, Ge₁₀Se_{90-x}Te_x系, Ge₂₀Se_{80-x}Te_x系, Ge₃₀Se_{70-x}Te_x系, および Ge (Se_{1-x}Te_x)₂ 系に分類し、各系ごとにその構造的知見と得られた実験結果を述べることにする。

3.1 Se_{100-x}Te_x 系ガラス

Fig.2は、Se_{100-x}Te_x系ガラスおよびそれを N₂ ガス中100℃で熱処理した試料の直流導電率の温度依存性を示す。直流導電率(σ)は、Te 含有量(x)の増加とと

* 封入前に、Ge, Se, Te の chemical etching および thermal etching を充分に行なわないと、赤外吸収スペクトルには酸化不純物による影響があらわれる。たとえば、酸化不純物を含まない Ge₁₀Se₉₀Te₀, Ge₂₀Se₈₀Te₀ および GeSe_{0.8}Te_{1.2} のガラス試料と、GeO₂, SeO₂, TeO₂ の形で酸化不純物を添加したガラス試料(O₂濃度:10²~10³ppm)では、赤外線吸収スペクトルに顕著な違いが認められるが、常温付近の直流導電率には大きな変化は認められない⁴⁾。セレンなどの単純系のガラスの場合を除くと⁵⁾、一般にカルコゲナイドガラスの電気抵抗の変化に及ぼす不純物の影響は極めて小さく⁶⁾、本研究でも、微量の酸化不純物の影響は充分小さいものと考えられることができる。

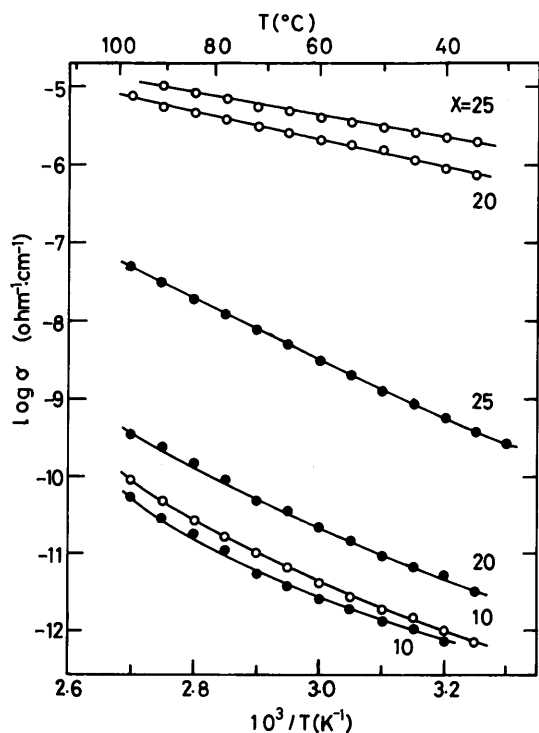


Fig. 2 Temperature dependence of d.c. conductivity of glasses (●) and the annealed samples (○) in the system $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ with $10 \leq x \leq 25$.

もに著しく増大する。すなわち、 $x=10$ と $x=25$ では σ が約3桁増大する。 σ は、 $\sigma = ne\mu$ (n : キャリアー密度, e : 電子の電荷量, μ : 移動度)と表わされ、その温度依存性は、4.1で詳しく述べるように、 $\sigma = C \exp(E(0)/kT)$ で表わされる。ここで、 C はキャリアー密度に関係した定数で、pre-exponential term と呼ばれる。また、 $E(0)$ は絶対温度 (T) が零度の時の活性化エネルギーであり、 k はボルツマン定数である。Teの増加にともなう σ の増大には、 C と $E(0)$ が直接関係しているが、 $E(0)$ はFig.11および Fig.12にみられるごとく大きく変わらない。それゆえ、 σ の増大は C の増加つまりキャリアー密度の増加によるものであると考えられる。

$\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ 系ガラスを結晶化温度で熱処理すると、 SeTe^* 結晶の析出がみられる。 σ は $x=20$, $x=25$ の試料で著しく増大し、とくに $x=20$ の試料においてはその増加はとくに大きい。これは結晶化により生成された SeTe^* 結晶の電気抵抗が、ガラスマトリックスのそれと比べて非常に小さく、かつ SeTe^* 結晶の析出が連続的につながっていることを示唆している。一方、 $x=10$ 試料の熱処理による σ の変化は、全測定温度域にわたってわずかである。これには、生成 SeTe^* 結晶の析出量が少な

く析出相の連続的なつながりがないこと、あるいはTe置換量が少なく、電気抵抗がガラスマトリックスのそれとあまり変わらない SeTe^* 結晶の生成が原因として考えられるが、X線による結晶相の同定の結果からは前者によるものであると思われる。

3.2 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系および $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ 系ガラス

Fig.3および Fig.4は、それぞれ $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系および $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ 系ガラスの σ の温度依存性を示したものである。これらの系のガラスはA領域に属する(Fig.1)。 x の増加とともに σ は増大する。しかし、 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90}$ の場合を除けば、 $E(0)$ は x の増加によってわずかに減少する傾向がみられるが、大きな変化はない。それゆえ、これらの系のガラスにおける σ の増大は、 $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ 系の場合と同様に C の変化に起因するものと考えられる。Ge含有量の異なるこの2つの系のガラスで、同量のTeを含む $x=20$, 30 の試料では、Fig.3および Fig.4にみられるように σ の値およびその温度依存性にほとんど違いが認められない。このことは、Ge架橋の濃度はガラスのバンド構造にあまり影響を与えず、そしてガラスの電気伝導性はTe置換により大きく変化を受けることを示している。 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系ガラスは、 $x > 30$ でGeによる架橋部とSe-Te鎖状部分とからなる分相構造をとるようになる³⁾。 $x \leq 30$ では x の増加とともに σ は x の10倍の変化に対して約 10^2 倍増大するが、 $x=40$ の σ は $x=30$ のもの7倍程度の大きさにすぎない。すなわち、この系のガラスでは分相によって生じた2相の電気抵抗にあまり大きな差がないため、 σ の大きな変化はみられない。一方、金属元素を多量に含有するカルコゲナイドガラスの一つである $\text{As}_2\text{S}_3\text{-Ag}_x$ 系のガラスでは、 $x \geq 0.402$ で分相構造(Ag含有量の多い相と少ない相)となり、この分相にともなう σ の変化は著しく(約 10^4 倍増加する)、 $E(0)$ も 0.77 eV から 0.45 eV に変化する⁷⁾。さらにまた、分相したガラスでは常温で Ag^+ のイオン伝導性がみられる。このようなガラスでは、分相構造をとることによって電気抵抗の著しく低い相が形成されるため、 σ の急激な増加がみられる。

Fig.5は、 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系ガラスおよび $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ 系ガラスをそれぞれの結晶化温度($210 \sim 230^\circ\text{C}$ および $330 \sim 360^\circ\text{C}$)で熱処理した試料の σ の温度依存性を示したものである。 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系では、 $\text{Se}_{100-x}\text{Te}_x$ 系(Fig.2)の場合と同様に、熱処理によって SeTe^* 結晶が析出生成し、Fig.3のガラスの場合と比較して σ は著しく増加する。しかし、 σ の温度依存性から求められる $E(0)$ は小さくなり(ほとんどゼロ)、金属的な電気伝導性を呈する。 $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ 系においても、結晶化によって σ は増大し、 $E(0)$ も減少するが、 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系の場

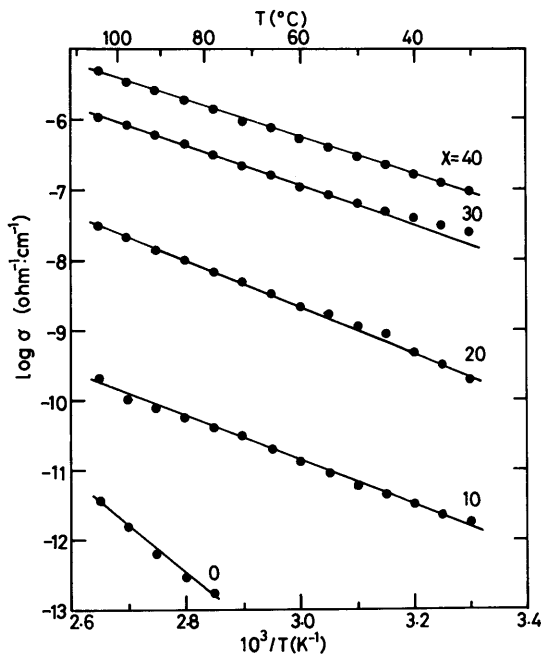


Fig. 3 Temperature dependence of d.c. conductivity of glasses in the system $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ with $x \leq 40$.

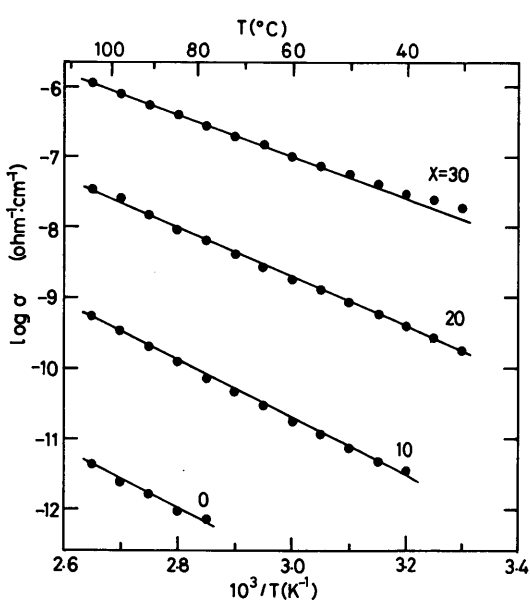


Fig. 4 Temperature dependence of d.c. conductivity of glasses in the system $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ with $x \leq 30$.

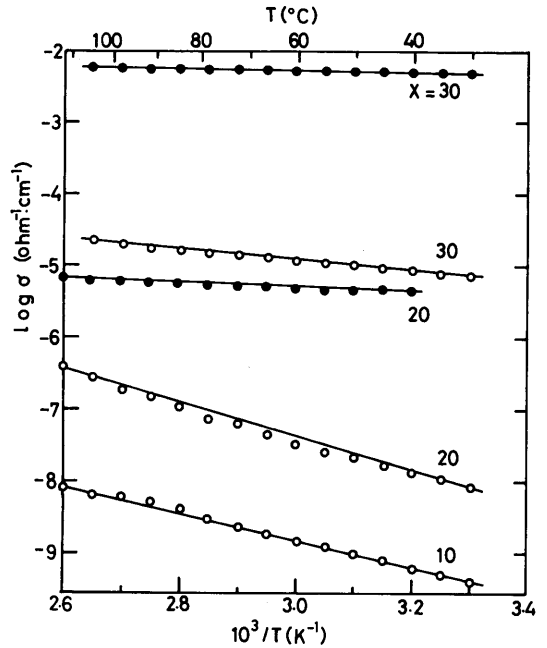


Fig. 5 Temperature dependence of d.c. conductivity of annealed samples in the system $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ (●) and $\text{Ge}_{20}\text{Se}_{80-x}\text{Te}_x$ (○).

合と比較してその変化の度合いが小さい。これは、この系のガラスの熱処理によって析出生成するのは $\text{Ge}(\text{SeTe}^*)_2$ 結晶であり、 $\text{Ge}(\text{SeTe}^*)_2$ 結晶が SeTe^* 結晶ほどの金属的な電気伝導性を示さないことに起因すると考えられる。

3.3 $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ 系および $\text{Ge}(\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z)_2$ 系ガラス

Fig. 6 および Fig. 7 は、それぞれ $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ 系および $\text{Ge}(\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z)_2$ 系ガラスの σ の温度依存性を示したものである。これらの系のガラスは B 領域に属する (Fig. 1)。なお、 $\text{Ge}(\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z)_2$ の表示は、この系の基本となる GeSe_2 の組成表示の形を変えないで、Se に Te を置換する場合の組成変化を特徴的に表わすのに都合のよいために用いた。いまそれを他の系と同様な表示にすると、 $\text{Ge}_{33.3}\text{Se}_{66.7-x}\text{Te}_x$ となり、前者の $z = 0.3, 0.35, 0.4, 0.5, 0.6$ 、および 0.667 は、それぞれ後者の $x = 20, 23.3, 26.7, 33.3, 40$ および 44.5 に対応する。これらの系のガラスの σ は、Te 含有量の増加とともに増大するが、 $E(0)$ の変化は極めてわずかであることがわかる。この σ の増大は、A 領域のガラスの場合と同様に、C の変化によるものと考えられる。 $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$ 系と $\text{Ge}(\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z)_2$ 系の同じ Te 含有量のガラスでは、後者の σ がわずかに小さく、 $E(0)$ はわずかに大きい。また、B 領域

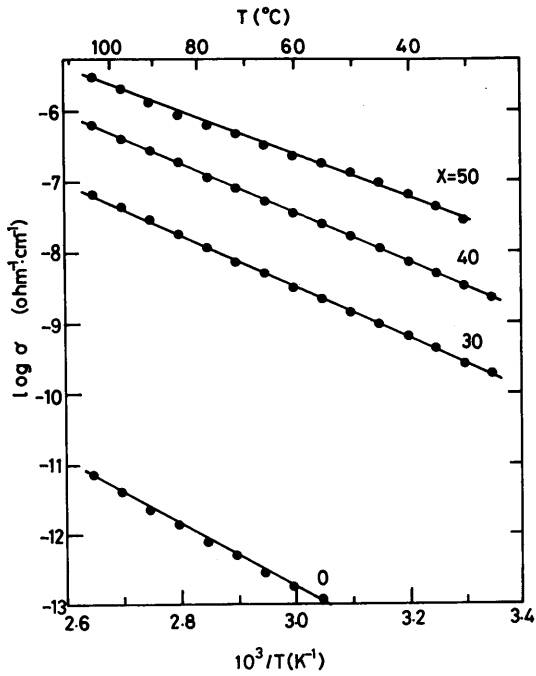


Fig. 6 Temperature dependence of d.c. conductivity of glasses in the system $Ge_{30}Se_{70-x}Te_x$ with $x = 0$ and $30 \leq x \leq 50$.

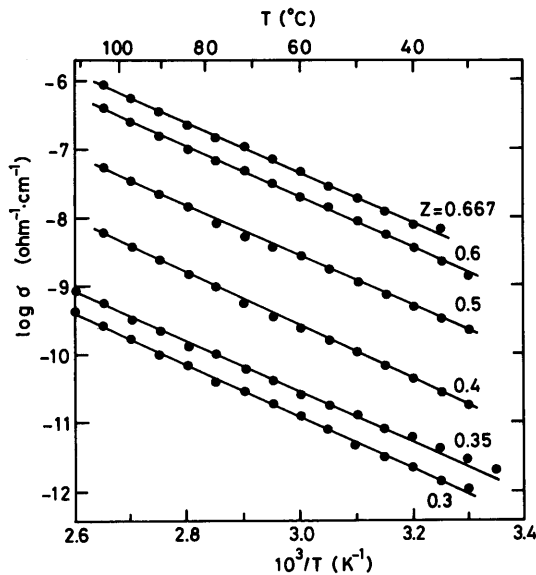


Fig. 7 Temperature dependence of d.c. conductivity of glasses in the system $Ge(Se_{1-x}Te_x)_2$ with $0.3 \leq z \leq 0.667$.

を代表するガラスとして $Ge(Se_{1-x}Te_x)_2$ 系ガラスを考え、その σ の温度依存性を A 領域の $Ge_{10}Se_{90-x}Te_x$ 系ガラスのそれと比較すると、前者の σ は約 1 桁小さく、 $E(0)$ は約 1.5 倍大きい。このことは、後述するように (3.4.2) A 領域と B 領域のガラス構造の違いを反映しているものと考えられる。Fig. 6 および Fig. 7 に示した B 領域に属するこれらの 2 つの系のガラスにおいても、Te 含有量が多くなると Te の多い相と少ない相に分相する³⁾。しかし、 $Ge_{10}Se_{90-x}Te_x$ 系の場合と同様に分相にともなう電気的性質の大きな変化はみられなかった。

Fig. 8 および Fig. 9 は、それぞれ $Ge_{30}Se_{70-x}Te_x$ 系および $Ge(Se_{1-x}Te_x)_2$ 系のガラスをそれぞれの結晶化温度 (約 310°C および約 350°C) で熱処理した試料の σ の温度依存性を示したものである。両系とも、 $GeTeSe^*$ 結晶が析出する試料では、 σ は顕著な増加を示し、 $E(0)$ はほぼ零になる。ただし、 $Ge(Se_{0.6}Te_{0.4})_2$ の試料では、 $GeTeSe^*$ 結晶の生成はわずかで、主に $Ge(SeTe^*)_2$ 結晶の析出がみられた。この $Ge(SeTe^*)_2$ 結晶は前述したように高抵抗の結晶であり、図にみられるように、結晶化によっても電気的性質の急激な変化はみられず、かつ σ は温度の上昇とともに増大する。析出生成される結晶が $GeTeSe^*$ 結晶を主体とした試料では、 $E(0) \approx 0$ になることから、 $GeTeSe^*$ 結晶は金属的な電気伝導性を有するものと思われる。 $Ge_{30}Se_{70-x}Te_x$ 系ガラスで、 $x = 50$ のものは memory-switch 現象が、 $x = 40$ および 30 では threshold-switch 現象が観察されると報告されているが²⁾、これは、上記の事実を考えると、つぎのように説明することができる。Te 含有量の多い試料では、高電界を加えることによって発生するジュール熱により電極間に導電性の大きい $GeTeSe^*$ 結晶が多く析出して安定な lock-on path が形成される。Te 含有量が少ない試料では、 $GeTeSe^*$ の析出結晶相が少なく安定な lock-on path が形成されなくなり、threshold-switch type になる。Te 含有量の非常に少ないガラスでは、結晶化しても σ があまり変化しないので、memory-switch および threshold-switch 現象は起らない。

3.4 バンド構造と電気伝導

Ge-Se-Te 系のガラス構造と電気的性質の関係を Davis と Mott が提案した非晶質半導体のバンド構造モデルに基づいて考察する。なおそれに先だって、バンドモデルの概略を述べ、非晶質半導体の σ の温度依存性について Mott が与えた理論的解釈についてふれる。

3.4.1 非晶質半導体のバンドモデル

非晶質物質は、結晶の場合とは異なり、近距離秩序は存在するが、長距離秩序は存在しないと考えられている。長距離秩序がなくても近距離秩序が存在する限り、その

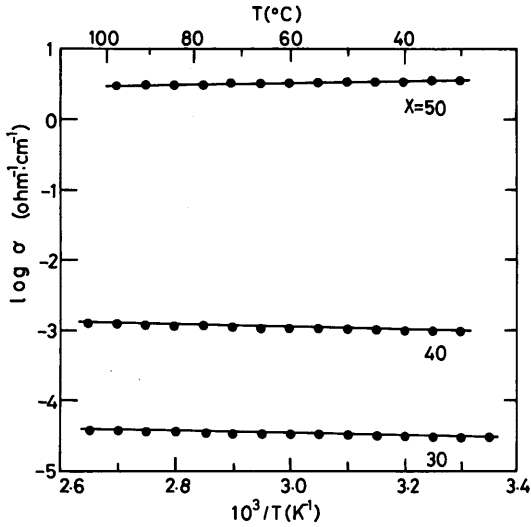


Fig. 8 Temperature dependence of d.c. conductivity of annealed samples in the system $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{70-x}\text{Te}_x$.

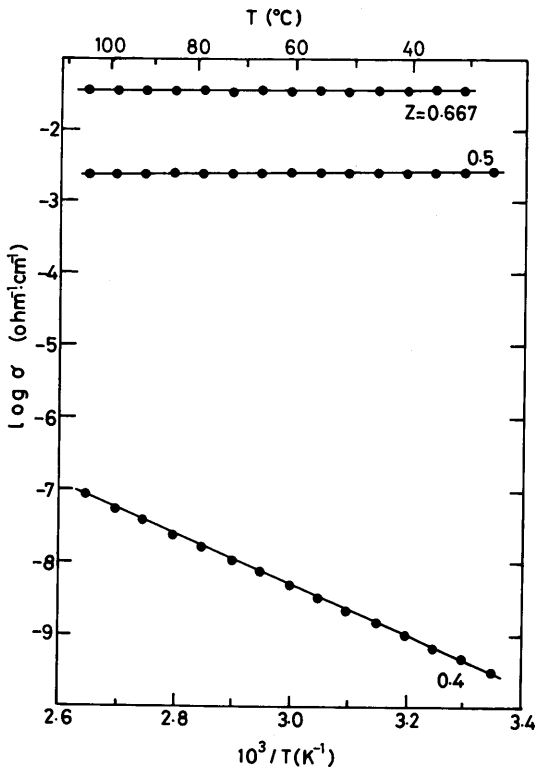


Fig. 9 Temperature dependence of d.c. conductivity of annealed samples in the system $\text{Ge}(\text{Se}_{1-x}\text{Te}_x)_2$.

バンド構造は周期構造をもつ場合のものと本質的に大差はなく、禁止帯幅は近距離秩序によって決定される。しかし、長距離秩序がないゆえに、禁止帯に多くの局在準位があらわれ、バンドの境界はぼけてくる。Fig.10は、CFOモデル⁸⁾を改良したDavisとMott⁹⁾の非晶質半導体のバンドモデルで、多くの非晶質半導体の電気的および光学的性質がこのモデルをもとに検討されている。左図は状態密度分布であり、右図はキャリアの移動度 (mobility: μ) の分布である。局在準位は斜線で示してある。 E_c, E_f, E_v は、それぞれ伝導帯の下端、フェルミ準位、価電子帯の上端を示す。非晶質半導体のバンドギャップ ($E_g = E_c - E_v$) は、mobility gap に相当する。 E_g 内の μ は非常に小さく、 E_c より上あるいは E_v より下の状態 (extended state) になると急激に大きくなる。また、電子伝導の場合の電気的活性化エネルギー (E) は、 $E_c - E_f$ で与えられる。

本実験の温度範囲では、extended state のキャリアによる伝導が支配的であり、非晶質半導体は真性半導体のような電気的性質を示す。電子による伝導を考えると、 σ は $\sigma = \sigma_0 \exp(-(E_c - E_f)/kT)$ で与えられ、かつ σ_0 は移動度 μ_0 と $\sigma_0 = eN(E_c)kT\mu_0$ のように関係づけられている。ここに、 e は電子の電荷量、 $N(E_c)$ は E_c での状態密度、 k はボルツマン定数、 T は絶対温度、 μ_0 は E_c での移動度である。なお、 $E_c - E_f$ は温度によって変化すると仮定し、 $E_c - E_f = E(0) - \gamma T$ と書き表わされる¹⁰⁾。 $E(0)$ は $E_c - E_f$ を $T = 0$ に外挿した時に得られる値であり、 γ は温度係数である。最終的に、導電率は $\sigma = C \exp(-E(0)/kT)$ で表わされ、pre-exponential term C は次式で与えられる。

$$C = N(E_c)ekT\mu_0 \exp(\gamma/k) \quad (1)$$

温度を一定とすると、(1)式に含まれる変数は $N(E_c)$ 、 μ_0 および γ である。本研究では、温度変化にともなう $E_c - E_f$ の大きな変化はみられないことから、 $\exp(\gamma/k)$ は定

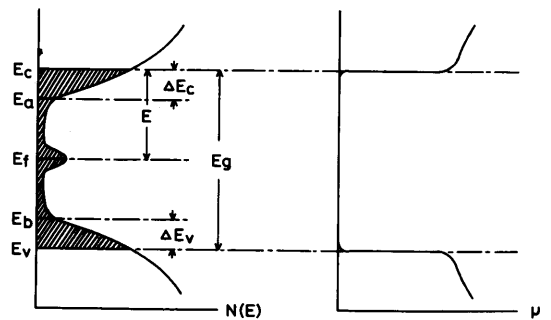


Fig. 10 Band model of covalent amorphous semiconductor proposed by Davis and Mott⁹⁾. Left side shows density of state and right one mobility.

数 (≈ 1) とみなすことができる。それゆえ、 C の変化は、 $N(E_c)$ と μ_0 の変化に起因するものと考えられる。

3.4.2 ガラス構造の変化にともなうバンド構造の変化

Ge-Se-Te 系のガラス化範囲は、Se-GeSe₂-Te 領域と GeSe₂-Ge-Te 領域の2つにわかれており、それぞれ違ったガラス構造をとる。これら2つのガラス領域を代表する系として Ge₁₀Se_{90-x}Te_x 系および Ge(Se_{1-z}Te_z)₂ 系を選び、 σ 、 C 、 $E(0)$ の Te 含有量に対する変化を調べ、ガラス構造の変化にともなうバンド構造の変化を検討した。

Fig.11は、Fig.3から求めた Ge₁₀Se_{90-x}Te_x 系ガラスの30℃での σ と C および $E(0)$ の Te 含有量に対する変化を示したものである。この図から、Te 含有量の増加にともなう σ の増大は、バンドギャップ $E(0)$ の減少よりは C の増加に起因するものであることがわかる。 $E(0)$ の変化は、mobility gapの変化を意味し、この系のガラスでは Te 含有量が増えると mobility gap が減少することになる。また、 C の増加は、(1)式より E_c 近傍の状態密度 $N(E_c)$ あるいは μ_0 の増加に起因するものと考えられるが、 C の10⁴倍もの変化は、後者よりも前者の増加を示唆している。

Fig.12は、Fig.7から求めた Ge(Se_{1-z}Te_z)₂系ガラスの30℃での σ と C および $E(0)$ の Te 含有量に対する変化を示したものである。Ge₁₀Se_{90-x}Te_x 系ガラスの場合と同様、Te 含有量の増加にともなう σ は増大する。 $E(0)$ は、Te の増加に対して直線的にわずかに減少するが大きな変化はない。したがって σ の増大は、ほとんどすべて C の増大に起因することがわかる。この事実は、Seの一部がTeで置換されてGe-Te結合が形成されても、GeSe₂の構造で決まるバンドの基本構造はほとんど変わらず、置換によって生ずるGeX₂型四面体の構造歪や金属結合性の増加にもづく E_c 近傍の状態密度が変化することを意味している。

構造を異にする上述の2つのガラス系(Ge₁₀Se_{90-x}Te_x および Ge(Se_{1-z}Te_z)₂)において、Te 含有量の増加にともなう電気的性質の変化の傾向に著しい違いは認められない。このことは、Teの添加によってガラスの骨格構造が大きく変わるものではなく、それぞれの系においてあらたな結晶の析出をもたらず組成域まではTeによるSeの置換が容易に起りうることを示唆している。しかし、 $E(0)$ の大きさは、A領域およびB領域のガラスともTe含有量によって大きな差はみられないが、A領域とB領域のガラスでは異なる。すなわち、Ge₁₀Se_{90-x}Te_x系(A領域)およびGe(Se_{1-z}Te_z)₂系(B領域)のガラスの同じTe含有量のものでは、後者のガラスの $E(0)$ が前者のそれより約1.5倍大きい。このことは、2つの領域

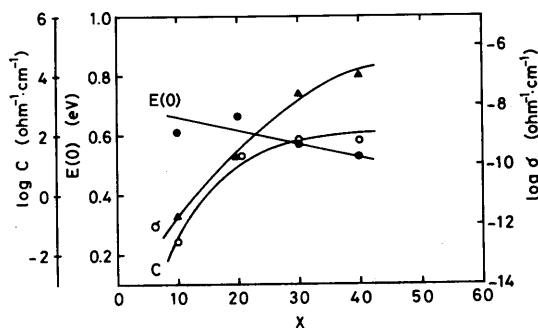


Fig. 11 Conductivity σ and pre-exponential term C at the temperature of 30 °C, and electrical activation energy $E(0)$ of Ge₁₀Se_{90-x}Te_x glasses.

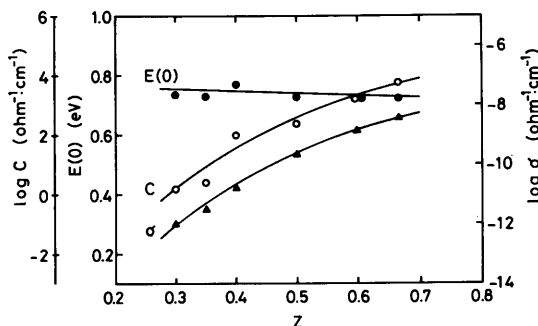


Fig. 12 Conductivity σ and pre-exponential term C at the temperature of 30 °C, and electrical activation energy $E(0)$ of Ge(Se_{1-z}Te_z)₂ glasses.

のガラス構造の違いを反映しているものと考えられ、Geによってところどころ架橋された鎖状構造のものより、GeX₂型の3次元網目構造のものの方が、バンドギャップが大きいことを示している。

5. 結 言

Ge-Se-Te系ガラスの直流導電率(σ)の温度依存性を調べることにより、ガラスの電気的性質に関してつぎの知見が得られた。Te含有量が多くなるほど σ は増大するが、電気的活性化エネルギー $E(0)$ の変化は小さく、 σ の増大はpre-exponential term C の増大によるものと考えられる。 C の増加は、伝導帯下端の状態密度 $N(E_c)$ あるいは移動度 μ_0 の増加を意味するが、Te含有量に対して C が10⁴倍も変ることを考えると、その増加は後者よりも前者の増大によるものと結論される。 $E(0)$ の変化が小さいことは、TeがSeと置換してガラス構造内に組込ま

れても、ガラス構造には大きな変化はみられず、置換によって生ずるガラス構造歪や金属結合性の増加に起因して $N(E_c)$ が変化することを示唆している。Te 含有量の増加によってもたらされる電気的性質の変化の傾向は、A および B 領域のガラスでほとんど同じであった。しかし、 $E(0)$ については、2つの領域のガラスで異なり、 $\text{Ge}_{10}\text{Se}_{90-x}\text{Te}_x$ 系 (A 領域) および $\text{Ge}(\text{Se}_{1-z}\text{Te}_z)_2$ 系 (B 領域) で同じ Te 含有量のガラスの $E(0)$ を比較すると、後者の $E(0)$ が前者のそれより約1.5倍大きい結果が得られ、ガラス構造との関係が検討された。

結晶化温度で熱処理した試料の σ の温度依存性の測定から、結晶化にともなう電気的性質の変化についてつぎの知見が得られた。Ge-Se-Te 系ガラスを結晶化温度で熱処理すると、 $\overline{\text{SeTe}^*}$ 、 $\overline{\text{Ge}(\text{SeTe}^*)_2}$ および $\overline{\text{GeTeSe}^*}$ の結晶が析出生成する。これら析出結晶のうち、Te 量の多い $\overline{\text{SeTe}^*}$ および $\overline{\text{GeTeSe}^*}$ 結晶からなる試料では、 σ が熱処理前 (ガラス試料) と比べて著しく増大する。たとえば、 $\text{Ge}_{30}\text{Se}_{20}\text{Te}_{50}$ ガラスとその熱処理試料の 30°C での σ を比較すると、約 10^8 倍に増大することがわかった。また、これらの熱処理試料では、 $E(0)$ はほとんど零になる。それゆえ、これらの熱処理試料は金属的な電気伝

導性を有する。

文 献

- 1) S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., **21** (1968) 1450.
- 2) M. Noda, S. Maruno and T. Yamada, Jpn. J. Appl. Phys., **11** (1972) 1584.
- 3) 野田三喜男, 丸野重雄, 窯業協会誌, **82**(1974)234.
- 4) 丸野重雄, 野田三喜男, 旭硝子工業技術奨励会研究報告, **35** (1979) 367.
- 5) W. C. Lacourse, V. A. Twaddel, J. D. Mackenzie, J. Non-Cryst. Solids, **3** (1970) 234.
- 6) B. T. Kolomiets, Phys. Stat. Sol., **7** (1964) 713.
- 7) 丸野重雄, 野田三喜男, 近藤雄亮, 応用物理, **44**(1975) 750.
- 8) M. H. Cohen, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky, Phys. Rev. Lett., **22** (1969) 1065.
- 9) E. A. Davis and N. F. Mott, Phil. Mag., **22** (1970) 903.
- 10) N. F. Mott, Phil. Mag., **22** (1970) 1.