非晶質As40Se60Agxの交流導電機構の研究

博士論文

非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$の交流導電機構の研究

1983年7月

平田 和人

概要

本研究は代表的な非晶質カルコゲナイドの一つである$As_{40}Se_{60}$について，交流導電率の測定を通して非晶質固有の局在状態ならびに不純物添加によって生ずる局在状態を調べたものである。試料は溶融冷却法により作製した。添加不純物としては銀を用い，試料の組成は$As_{40}Se_{60}Ag_x$ ($x=0$, 0.025, 0.05, 0.1, 0.2, 0.5) である。交流導電率の測定は周波数領域 30 Hz ～ 5 MHz，温度領域 77 K ～ 400 K で行なった。

交流導電率の周波数特性についての測定結果は$A\omega^s$で記述できる。ここでωは角周波数，A及びsは定数である。銀無添加の試料$As_{40}Se_{60}$では指数sは 80 K 付近では 1.0 であり，温度上昇とともに幾分減少し，室温では 0.94 であった。これに対して銀添加試料$As_{40}Se_{60}Ag_x$ではxの値にかかわらずsの値は低温で 1.0，室温で 0.7，350 K で 0.5 となり，銀無添加試料に比して強い温度依存性を示した。この事は微量の銀が交流導電機構を変化させていることを示している。

銀無添加試料の交流導電率は温度にほとんど依存しなかった。銀を添加した試料では交流導電率は高温域で増加し，顕著な温度依存性を示した。また銀添加試料の交流導電率の絶対値は銀濃度の増加とともに増加した。

これらの測定結果を解析するため，これまでに提案

された交流導電機構のモデルについて検討した結果，Correlated Barrier Hopping (CBH) モデルが最適であると判明した。CBHを用いて交流導電率及び指数sの式を導き，数値計算により測定結果の解析を行なった。銀無添加試料では従来から指摘されている固有の荷電欠陥（D^+, D^-）が交流伝導に寄与していると考えられる。すなわち，測定温度域でバイポーラロンによるホッピングが生じている。荷電欠陥密度は$9.2\times10^{17}cm^{-3}$であった。銀添加試料についての測定結果はバイポーラロン・ホッピングでは説明できなかった。これに対しシングルポーラロン・ホッピングが生じていると仮定すると，測定値と計算値とのよい一致が得られた。

シングルポーラロン・ホッピングに寄与する欠陥（ホッピング中心）の分布はガラス転移温度においてクーロン相互作用により決定されていると考えられる。また，すべての試料においてESR信号は観測されなかった。したがって，電荷中性の固有の欠陥D^0はシングルポーラロン・ホッピングに寄与していないと考えられる。このため，シングルポーラロンに寄与するホッピング中心は固有の荷電欠陥（D^+，またはD^-）に銀原子が結合した複合中心であると推定される。数値計算に基づくと局在状態から非局在状態にキャリアを励起するのに要するエネルギーは約0.8 eVであり，非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$がp型半導体であることから，銀原子が関与する複合中心内に

(iii)

おいて正孔の性格を有するホッピング伝導が生じていると推定される。

静岡大学

24×25＝600

目次

第1章　序論

非晶質半導体は応用面から，あるいはその物性を解明する立場から，様々な測定手段を用いて活発に研究されてきている。非晶質半導体の物性は非晶質固有の局在準位に基づいており，局在準位について情報を得ることは非晶質の物性を研究する上で最も重要なことである。

第1章では非晶質半導体特有の局在状態についての一般論を述べ，交流導電機構の概論とその測定状況及びカルコゲナイド系非晶質半導体への不純物添加効果について述べる。

第2章では交流導電率の一般論を述べ，交流導電機構のモデルに従い交流導電率の式を導き，その周波数及び温度依存性について述べる。そして，カルコゲナイド系非晶質半導体における交流導電率の研究状況を述べる。

第3章では非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$についての試料作製及び交流導電率の測定方法を述べる。その実験結果については第4章で述べる。

第5章では非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$の交流導電率の実験結果に最適な交流導電機構を検討し，$As_{40}Se_{60}Ag_x$における交流導電率の周波数及び温度依存性についての説明を試みる。そして，$As_{40}Se_{60}$に対する銀添加効果について述べる。第6章は全体のまとめである。

1.1節 非晶質半導体の局在状態

非晶質半導体では長距離秩序が欠如しているが，短距離秩序はほぼ満足されている。しかし，非晶質材料は一般に構造の柔軟性があり，結合角や結合距離にばらつきを有している。このため，バンド端が不明確となり，バンドギャップ中に局在状態を形成すると考えられる。Cohen, Fritzsche 及び Ovshinsky[1]（CFO）はこのような考えから，移動度端が伝導帯，価電子帯に存在し，伝導帯及び価電子帯から局在状態による裾がバンドギャップ中に広がっているモデルを提案した。この局在状態はバンドテイル状態と呼ばれている。Fig. 1 (a)はSi, Geなどの元素系非晶質の場合，(b)は多成分系合金

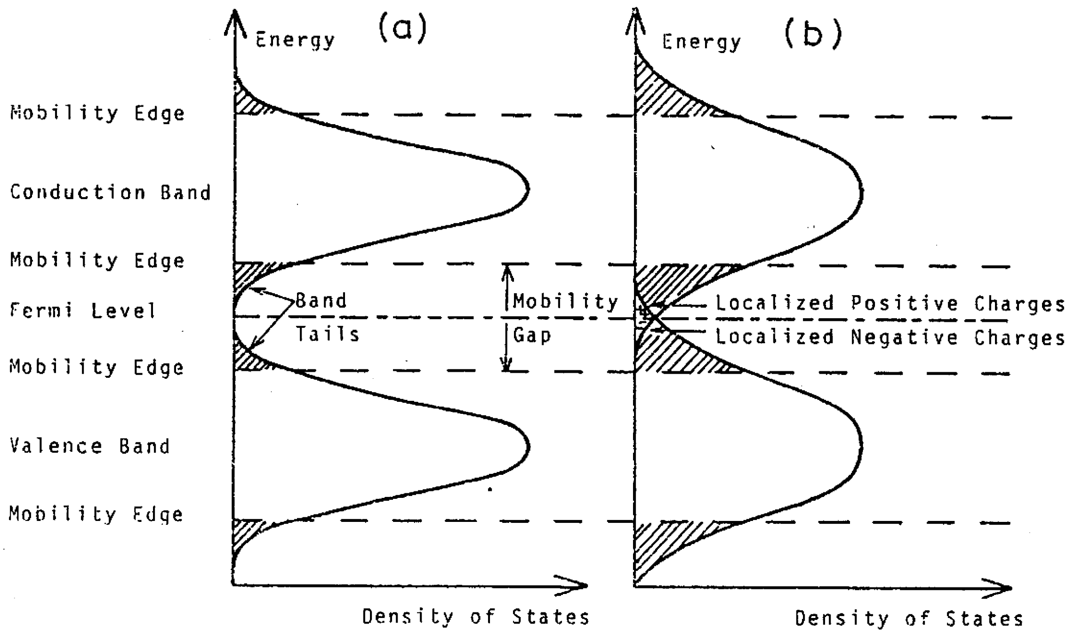


Fig.1 CFO model for the density of states of covalent amorphous semiconductors. (a) for elemental amorphous semiconductors, (b) for multicomponent alloys(from Adler[2]).

の場合の状態密度分布をCFOモデルに基づいて示したものである。図で斜線部は局在状態を示す。多成分系の場合，局在状態の裾がバンドギャップ中央で交差し，フェルミ準位以下の伝導帯からの局在状態は負に帯電し，アクセプターとしてはたらく。また，フェルミ準位以上の価電子帯からの局在状態は正に帯電し，ドナーとしてはたらく。

Spearら[3)]は電界効果法を用いて非晶質Siなどについてギャップ中に局在準位が存在することを示した。その後，ギャップ中の局在状態は種々の測定によって研究されており，その結果をまとめたものがTable 1である。

Table 1 Comparison of the properties of chalcogenide and tetrahedral amorphous semiconductors.

	Chalcogenide	Tetrahedral
Photoluminescence	Large Stokes Shift	No Stokes Shift
ESR Signal	No	Yes
Doping	Insensitive	Sensitive
DC Conduction	Thermally Activated Type	Variable-range Hopping

Table 1からSiなどのテトラヘドラル系とSeなどのカルコゲナイド系非晶質半導体では共にギャップ中に高密度の深い局在準位が存在していると考えられる。しかしながら，その性質はかなり異なり，CFOモデルでは説明できなかった。

この説明に成功したのがStreet, Mott (SM)[4)]や

Kastner, Adler, Fritzsche (KAF)[5]による荷電欠陥モデルである。荷電欠陥モデルはAnderson[6]の提案に基づいている。Andersonはカルコゲナイド系非晶質半導体のように電子格子間相互作用が強い場合，局在電子状態に負の実効的電子相関エネルギー(U)を生ずる可能性があることを指摘している。実効的電子相関エネルギーは電子間相互作用と電子格子間相互作用とに基づくエネルギーを含んでいる。電子間にはクーロン反撥力がはたらき，電子は互いに離れようとする。しかしながら，電子格子間相互作用が強い場合，電子間に実効的に引力がはたらき，クーロン反撥力より大きくなると2個の電子が欠陥に対となって存在するようになる。これが実効的電子相関エネルギーが負になったことに相当する。

Street と Mott は Anderson の提案を，欠陥などにより結合手が切れた状態，すなわち，ダングリングボンドを用いて具体化した。この状態のダングリングボンドには不対電子が存在し，ESRに寄与する。この電子状態をD^0状態と呼ぶ。また，電子を1個放出した場合は正に帯電し，これをD^+状態と呼ぶ。電子を1個受けとり，スピンが対をなす場合は負に帯電し，D^-状態と呼ぶ。D^+及びD^-状態はしたがってESRに寄与しない。

テトライドラル系では電子格子間相互作用が弱いと考えられ電子相関エネルギーは正であるため，D^0状態にある2個の欠陥の方が電子を1個他方の欠陥に移したD^+,

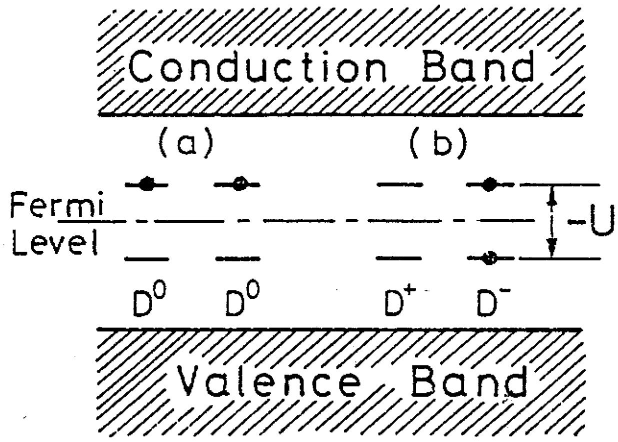


Fig.2 Schematic diagram for charged defect model of chalcogenide amorphous semiconductors. (a) for (D^0,D^0) pair and (b) for (D^+,D^-) pair.

D^-状態にある2個の欠陥より安定であり，D^0状態が比較的安定に存在する。一方，カルコゲナイド系の場合にはFig. 2 (a)に示すようなD^0状態として存在するよりも，Fig. 2 (b)のD^+とD^-状態になっている方が安定であると考えた。すなわち，2個のD^0状態のエネルギーよりも，1個のダングリングボンドから他のダングリングボンドへ電子が1個移動して正及び負に帯電した荷電欠陥状態D^+及びD^-のエネルギーの方が$-U$だけ低い。カルコゲナイド系では価電子帯が孤立電子対からなり，一般に2配位をとるため格子構造に柔軟性がある。このため，電子配置に伴う格子構造の変化によるエネルギーの減少がD^-状態でのクーロン反撥エネルギーの増加より大きくなる。よって，実効的に負の電子相関エネルギー$U(<0)$を有することになる。

これに対して，Kastner, Adler及びFritzscheはSMモデルの荷電欠陥に相当する状態を化学結合論的立場から議論している。カルコゲナイド系について述べると，SMモデルの荷電欠陥状態D^+及びD^-はKAFモデルで3配位のC_3^+及び1配位のC_1^-に相当している。すなわち，ダングリングボンドD^0は1配位であるためC_1^0である

が，KAFによれば3配位のC_3^0の方がエネルギー的に安定であり，2個のC_3^0からC_3^+とC_1^-が生成されると考えている。

これらのモデルの大きな相違は負の実効的電子相関エネルギーの生ずる原因，ならびに荷電欠陥状態の原子の配位数である。最近，Vanderbilt と Joannopoulos[7]は自己無撞着な擬ポテンシャル法（self-consistent pseudopotential method）によるエネルギー計算で1配位の方がエネルギー的に低いという結果を得ている。以下，本論文ではSMモデルの表記法を用いる。

荷電欠陥モデルを検証する有力な方法に光誘起ESR測定があり，Bishopら[8]によって行なわれている。この測定は光励起により，反応 $D^+ + D^- \longrightarrow 2D^0$ が生じ，ESR信号が検出されると解釈されている。

荷電欠陥モデルによりTable 1にまとめた多くの実験結果を説明することができる。しかしながら，荷電欠陥モデルは非晶質半導体における複雑な構造，電子状態などを簡単化して表現したものであって，実際の局在状態についてはエネルギー的及び空間的分布や状態密度などを詳しく検討する必要がある。特にカルコゲナイド系非晶質半導体では構造に柔軟性があり，格子緩和などを定量的に議論することは難しい。このため，個々の物質について詳細な情報を得ることが非晶質半導体の物性を究明する手掛かりになると考えられる。

1.2節　交流導電率の研究状況

非晶質半導体の局在準位にある電子状態を調べる一手段として交流導電率の測定がある。本論文に用いる交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ は交流電界下で測定される全交流導電率 $\sigma(\omega)$ から直流導電率 σ_{dc} を差し引いた値と定義する。

$$\sigma_{ac}(\omega) \equiv \sigma(\omega) - \sigma_{dc} \qquad \cdots(1)$$

交流導電率は一般に

$$\sigma_{ac}(\omega) = A\omega^{s} \qquad \cdots(2)$$

の形の実験式として角周波数 ω [rad/sec] のべき乗で表わされる。ここで，A及びsはバンドギャップ及び温度に依存するパラメーターである。

直流伝導は電極間を流れるキャリアによって生じ，Fig.3 (a) に示すようにエネルギー帯などの非局在状態を通じての伝導成分の寄与が大きいものと考えられる。これに対して交流伝導には局在準位間のキャリアの直接の移動，すなわち，ホッピング伝導が寄与する（Fig.3 (b)）。

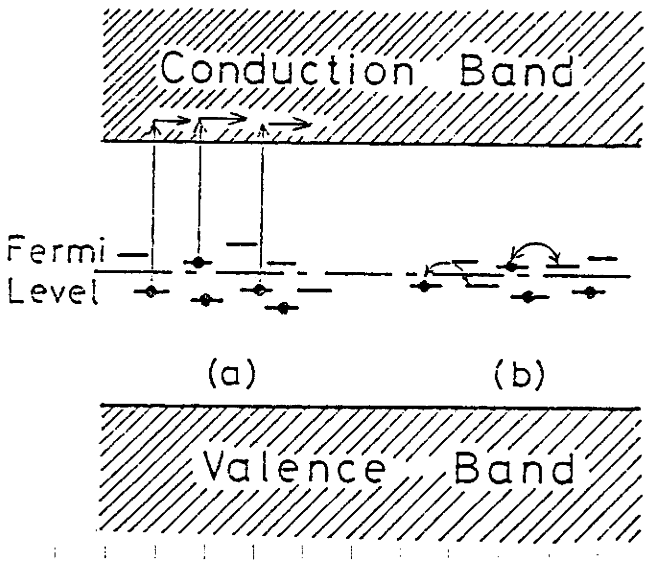


Fig.3 Schematic diagram of mechanisms (a) for band-like conduction and (b) for hopping conduction.

交流電界下の測定によって得られる全交流導電率$\sigma(\omega)$には直流成分と交流成分の両者が含まれている。カルコゲナイド系非晶質半導体では直流伝導は一般に熱活性化型であり，局在準位間のホッピング伝導の直流成分への寄与はほとんどない。したがって，$\sigma(\omega)$がσ_{dc}より十分大きい場合には交流導電率の測定結果から式(1)を用いて交流伝導成分$\sigma_{ac}(\omega)$を求め，局在状態の電気伝導への寄与を評価することが可能である。

1.2.1 交流導電率の測定について

これまでに交流導電率の測定が行なわれたカルコゲナイド系非晶質半導体を次に挙げる[9]。

1) Se[10〜16], Se−Te[15,17], Se−Te−Tl[18,19].

2) As_2Se_3[10〜16,20〜26], As−Se[27〜29].

3) As_2S_3[10,11,13,16,20], As−S[11].

4) As_2Te_3[31〜34], As−Se−Te[35], As−S−Te[36],
As−Te−Se−Tl[24], As−Te−Si[32], As−Te−Ge[13,16,34].

5) As−Te−Si−Ge[37], As−Te−Ge−Ag[38].

6) As－Sb－S[39], Ge－Se[13,16,40], Ge－Se－Sb[41].

また，不純物を添加した試料では次のものが研究されている。

7) As_2S_3；Ag[20,42]， As_2S_3；In[43]， As_2Se_3；Ag[20,28,44].

以上のカルコゲナイド系非晶質半導体についての交流導電率の測定結果をまとめると次の特徴がある。

1) 交流導電率の周波数依存性を示す式(2)の指数Sは室温において10 kHz付近で，一般に $0.7 \lesssim S \lesssim 1.0$ の範囲にある。10 Hzから100 MHzの周波数にわたって交流導電率の対数は周波数の対数に対してほぼ直線的に依存する。

2) 指数Sは温度に関してほぼ例外なく減少関数である。

3) 溶融冷却法により作製したガラス状試料では同一成分の場合には交流導電率の値はかなりよく一致している。真空蒸着法などにより作製した薄膜試料では同一成分の試料でもその作製条件により交流導電率の値にばらつきがある。

4) バンドギャップの小さい物質では交流導電率の温度依存性が大きくなる傾向がある。

なお，測定方法により1 MHz以上の周波数におい

て，$s \simeq 2$ となる測定結果もあるが，後述するように（4.2.3参照のこと）電極の影響である可能性が大きい[45]。

1.2.2 交流導電機構について

現在までに提案された交流導電機構には大きく分けてtunnellingモデルとclassical hoppingモデルとがある。Tunnellingモデルでは Fig.4 (a) に示すように，フェルミ準位近傍のキャリアが量子力学的トンネル効果により隣接する準位間を移動する。このモデルはPollakとGeballe[46]により，補償されたn型Si単結晶中の不純物伝導において提案された。この場合，tunnellingは Fig.4 (a) の I に示すエネルギー的に等しい準位間で起こるとしている。Pollakらのモデルを非晶質半導体に適用したのがAustinとMott[47]であり，phonon-assisted hoppingと呼ばれている。これを Fig.4 (a) の II に示す。非晶質半導体ではエネルギーの異なる隣接準位間のホッピング伝導が支配的となり，

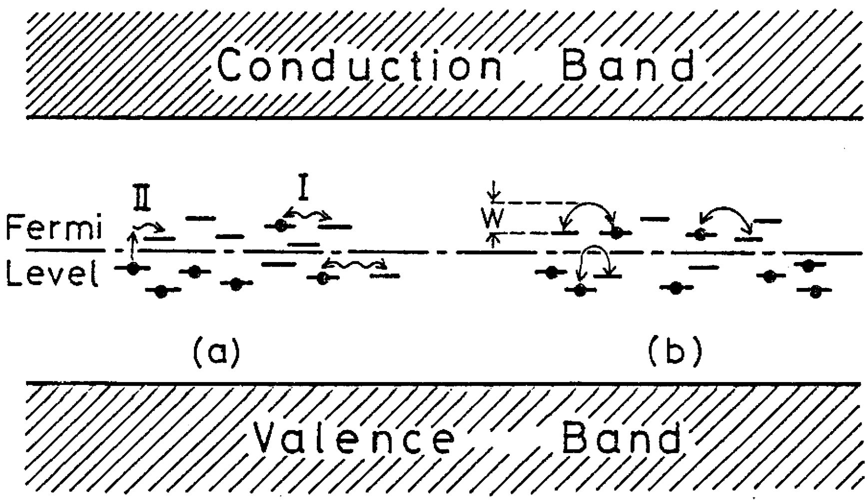


Fig.4 Mechanisms of ac conduction. (a) for tunnelling model and (b) for classical hopping model.

phononを媒介としたtunnellingが生ずる。

　一方，classical hoppingモデルではFig.4(b)に示すように2つの局在状態間に高さWのエネルギー障壁があるとして，キャリアがこの障壁を古典的に飛び越えることにより交流伝導を生ずる。この場合に障壁を飛び越える確率はBoltzmann因子$\exp(-W/kT)$に比例する。Classical hoppingにはPollakとPike[48]によるatomic hoppingモデルや，Elliott[49]によるcorrelated barrier hoppingモデルなどがある。これらのモデルの詳細については第2章で述べる。

1.3節　不純物添加効果について

結晶性半導体への不純物の添加効果はp.p.m程度の不純物濃度でも顕著に現われ，フェルミ準位を大きく移動し得る。非晶質半導体ではSpearら[50]による実験以前は不純物を多量に添加したとしても不純物効果は現われないと考えられていた。それは非晶質特有の構造の柔軟性から，添加した不純物原子がすべての結合手を満たすように結合するためであると説明されていた[51]。

Spearら[50]はグロー放電法により欠陥の少ない非晶質Si:H薄膜を作製し，不純物PやBなどの添加効果を見出した。このようにしてSiなどのテトラヘドラル系非晶質半導体では不純物効果が現われる場合があることが知られている。一方，カルコゲナイド系非晶質半導体では数at%まで不純物を添加しても不純物効果は顕著には現われないのが普通である。この点に関してAdlerとYoffe[52]，あるいは，OkamotoとHamakawa[53]はSMやKAFによる荷電欠陥モデルを用いて議論している。それによると，不純物添加によるフェルミ準位の移動は実効的電子相関エネルギーUの符号によって決まる。すなわち，$U>0$の場合（テトラヘドラル系）には少量の不純物添加によってフェルミ準位は移動し得るのに対し，$U<0$の場合（カルコゲナイド系）には多量の不純物を添加しても荷電欠陥D^+，D^-によって補償されるため，

フェルミ準位は移動しにくい。

これらの議論は，しかしながら，荷電欠陥モデルに基づいた簡単なモデル的解釈であり，不純物のつくる準位は実際にはある程度のエネルギー幅をもっていると考えられる[54]。このため，D^+ あるいは D^- の欠陥準位とのエネルギー的な overlapping などの問題がある。この問題は個々の試料の作製条件などに依存し，詳細な議論をするまでには至っていない。

本論文では非晶質 As_2Se_3 への不純物の添加効果について述べるので，ここで非晶質 As_2Se_3 の不純物添加効果についてこれまでの研究結果を簡単にまとめておく。これまでに As_2Se_3 に添加された不純物としては，

i) As，Se 原子との置換型；Te[55)]，Bi[56)]，Sb[57)].

ii) 磁性不純物；Ni[58)]，Cr[58)]，Mn[59)].

iii) { I 族元素；Ag[60)]，Cu[61)]，Au[62)].
　　{ III 族元素；Ga[63)]，In[63)]，Tl[63)].

などがある。これらの不純物の一般的な効果は次の如くである。i)の不純物を添加した場合，これらが置換型であるため主にバンドギャップなどの母材の性質に関係する。ii)の不純物原子は4配位結合をしていることがESRスペクトルの解析から推定され，電気的及び光学的性質への影響は小さい。iii)の場合には数at%の不純物添加で直流導電率が2桁程度増大することもあり，光学的及び電気的性質に比較的大きな影響を及ぼす結果が得られて

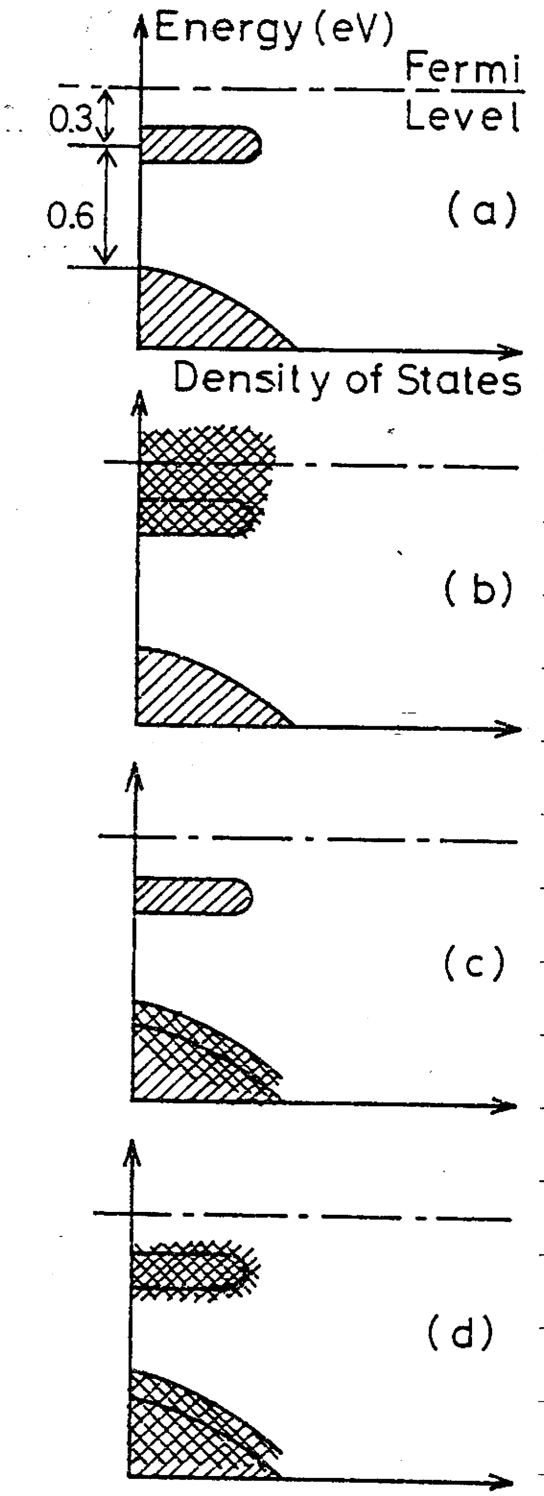


Fig.5 Schematic energy diagrams of As_2Se_3 (a) and As_2Se_3 doped with (b) Mn,Fe,Ni,Cu, (c) Zn,Ga, In, (d) Na,K,Tl(from Pfister[64]).

いる。

最近，Pfisterら[64]によってtime of flight法により種々の不純物のAs_2Se_3薄膜への影響が調べられている。それによると，Fig. 5 (b)に示すようにMn, Fe, Ni, Cuなどの金属は固有の欠陥準位の上に局在準位を生ずる。また，Zn, Ga, InなどはFig. 5 (c)に示すように，主に価電子帯の上端付近に局在準位を形成する。Na, K, Tlなどのアルカリ金属はAs, Se原子と共有結合をするため，Fig. 5 (b)と(c)を重ね合わせた局在準位を生ずると考えられ，これをFig. 5 (d)に示す。なお，不純物を添加しないAs_2Se_3の局在準位はFig. 5 (a)に示してある。

Time of flight法に用いたのと同様の試料でフォトルミネッセンス測定がWeinsteinによってなされている[65]。不純物濃度10^{16}～10^{20} cm^{-3}程度のIn, Ga, Na, Tlを加えてもフォトルミネッセン

スには大きな影響を及ぼしていないと報告されている。

不純物を添加したAs_2Se_3の交流導電率の測定も行なわれているが（1.2.1参照のこと）,測定周波数及び温度範囲が狭く,不純物が交流導電率に影響を与えていることを指摘しているに過ぎない。不純物添加により交流導電機構がどのように影響を受けているかなどについて議論している研究はほとんどない。

1.4節　本研究の目的

　以上述べたようにカルコゲナイド系非晶質半導体固有の局在準位や不純物添加によって生ずる局在準位については活発に実験され，議論されてきている。実験結果からバンドギャップ中の局在準位の位置や状態密度などについての情報を得ることができる。しかしながら，局在準位にある電子がどのような状態で局在しているかなどについて直接知見を得るまでには至っていない。交流導電率の測定は局在準位間の電子の移動を直接検出するものであって，局在状態にある電子についてさらに詳細な情報を得ることができる。このため，交流導電率を測定することは非晶質半導体の物性を研究する上で極めて有用な手段と考えられる。

　1.3節で述べたように不純物（Ag, Cu, Auなど）を添加した非晶質As_2Se_3の交流導電率の測定が行なわれているが，測定温度範囲や周波数範囲が狭く限定されていて，不純物が単に交流伝導に寄与していることが指摘されているに留まっている。これは測定結果を解析する交流導電機構のモデルが確立されていないためでもある。

　本研究では非晶質As_2Se_3に不純物として銀を添加し，交流導電率の測定を周波数30Hz～5MHz，温度77K～400Kの比較的広い範囲にわたって行なう。また，これまでに提案されている交流導電機構についても検

討を加え，カルコゲナイド系非晶質半導体の交流導電率の測定結果に適用できるようにする。そして，銀を添加した非晶質As_2Se_3についての交流導電率の測定結果をこのモデルを用いて解析し，非晶質As_2Se_3固有の局在準位や銀添加によって生ずる局在準位の電子状態について検討することが本研究の目的である。

第2章 交流導電率の理論

2.1節 交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の導出

交流電界下の挙動を誘電的緩和現象と考えて，交流導電率の一般式を導く。誘電緩和現象の一般的な取り扱いはKronigによって議論されている[66]。交流導電率の式を導く前にいくつかの仮定が必要である。第一に，交流伝導に寄与する局在準位間の距離は局在準位の平均距離 $(3/4\pi N)^{\frac{1}{3}}$ （N；局在準位密度）に比べて短く，隣接する2つの局在準位間（ペア）での交流伝導が支配的であるとする。すなわち，多重ホッピングは生じていないと仮定する。実際に第5章 5.1節で述べるように本研究の測定温度範囲ではこの仮定は成り立っており，以下の議論では交流伝導はペア内で生ずるものとする。第二に，ペア内でのキャリアの移動を電気双極子分極と同等であるとみなし，その交流応答はデバイ型とする。以上の仮定の下で交流導電率の式を導く。

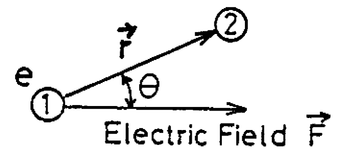


Fig.6 Schematic representation of a pair under electric field $\vec{F}$, where r is the distance between site 1 and 2, and Θ is the angle of $\vec{r}$ and $\vec{F}$.

Fig.6は模式的に1つのペアを示したものである。交流電界 $F(t) = F_0 e^{i\omega t}$ が印加されたときに生ずる，マクロな立場から見た分極 $P(t)$ の式は，

$$P(t) = P_0\, e^{i\omega t} \quad \cdots (3)$$

で与えられる。Fig. 6 に示す位置1及び2のエネルギーを，それぞれ，E_1 及び E_2 とするとそのエネルギー差は

$$E_1 - E_2 = -erF(t)\cos\theta + \Delta \quad \cdots (4)$$

で表わされる。ここで e は電荷素量，r は位置1と2の間の距離，θ は位置1，2方向と印加電界とのなす角度，Δ は外部電界のない時の位置1と2とのエネルギー準位の差を示す。したがって，式(3)の P_0 は，

$$P_0 = \frac{e^2 r^2 \cos^2\theta}{4kT} N_p \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{1}{\cosh^2(\Delta/2kT)} F_0 \quad \cdots (5)$$

で与えられる(付録 参照のこと)。ここで k は Boltzmann 定数，T は絶対温度，N_p は局在準位のペアの密度，i は虚数単位，τ は緩和時間である。式(3)と(4)からラプラス変換によって電流密度 $J(\omega)$ は，

$$J(\omega) = \frac{e^2 r^2 \cos^2\theta}{4kT} N_p \frac{i\omega}{1 + i\omega\tau} \frac{1}{\cosh^2(\Delta/2kT)} F(\omega) \quad \cdots (6)$$

となる。ただし，$J(\omega)$ 及び $F(\omega)$ の式は，

$$J(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} J(t)\, dt, \quad F(\omega) = \int_0^\infty e^{-i\omega t} F(t)\, dt$$

で与えられる。角度θについて平均をとると，式(6)の$\cos^2\theta$は1/3になる。したがって，ペア全体での交流導電率$\sigma_{ac}(\omega, r, \Delta)$の式として，

$$\sigma_{ac}(\omega, r, \Delta) \equiv \mathrm{Re}\left(\frac{\mathcal{J}(\omega)}{F(\omega)}\right)$$

$$= \frac{e^2 N_p r^2}{12kT} \frac{1}{\cosh^2(\Delta/2kT)} \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2} d\rho(r, \Delta) \quad \cdots (7)$$

を得る。ここで$d\rho(r, \Delta)$はr及びΔがそれぞれ，rと$r+\Delta r$及びΔと$\Delta+d\Delta$の間にある分布密度を表わす。交流導電率の式$\sigma_{ac}(\omega)$を求めるには，r及びΔについて式(7)の積分を実行しなければならない。この積分は交流導電機構のモデルに依存し，以下の節でtunnelling及びclassical hoppingモデルに基づいて交流導電率の式$\sigma_{ac}(\omega)$を求める。

2.2節 Tunnelling モデル

最初にPollakら[46]によって提案されたtunnellingモデルに従い，交流導電率の式を導く。このモデルではフェルミ準位近傍の局在準位にある電子が近くの空の局在準位へトンネル効果によりホッピングすると考える。局在準位間の距離r，エネルギー差Δであるペア内のホッピングに要する緩和時間τはMillerとAbraham[67]によって与えられていて，

$$\tau^{-1} = \nu_{ph} \exp(-2r/\alpha) \exp(-\Delta/kT) \qquad \cdots (8)$$

で表わされる。ここでν_{ph}は格子振動の周波数，αは局在電子の波動関数のBohr半径である。ΔはkT程度のエネルギーであるため，最後の指数関数項は無視することができる。するとτはrのみの関数となり，

$$r = \frac{\alpha}{2} \ln(\nu_{ph}\tau) \qquad \cdots (9)$$

$$dr = \frac{\alpha}{2}\frac{d\tau}{\tau} \qquad \cdots (10)$$

で表わされる。1つのペア内の局在準位間の距離rの分布がランダムであると仮定し，$d\rho(r) = 4\pi N r^2 dr$（N；局在準位の密度）とおくと，式(7)は$\cosh^2(\Delta/2kT) \approx 1$の近似下で

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi e^2 \alpha N N_p}{6kT}\int \frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau^2}\, r^4 \frac{d\tau}{\tau} \quad \cdots (11)$$

となる。

式(11)の被積分関数 $\omega\tau/(1+\omega^2\tau^2)$ は $\omega\tau=1$ に鋭いピークをもつ関数であるから，δ関数的に扱うことができる。すなわち，$\omega\tau=1$ とおくことによって，ある周波数$\omega/2\pi$においてホッピングに有効な緩和時間τが決まり，式(9)からホッピング距離rも定まる。以下，$\omega\tau=1$ を満足する物理量にωの添字をつけることにし，これらの量を，τ_ω，r_ω などと記すことにする。このようにして式(11)のrはr_ωとして積分外に出すことができ，$\int_0^\infty \frac{\omega\tau}{1+\omega^2\tau^2}\frac{d\tau}{\tau} \approx \frac{\pi}{2}$ より，式(11)は

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 \alpha N N_p}{12kT}\, r_\omega^4\, \omega \quad \cdots (12)$$

となる。ただし，r_ωは式(9)より明らかなように

$$r_\omega = \frac{\alpha}{2}\ln(2\pi\nu_{ph}/\omega) \quad \cdots (13)$$

である。式(12)が tunnelling モデルに従って導いた交流導電率の式である。

一方，Austin と Mott[47] 及び Mott と Davis[68] による phonon-assisted hopping モデルでは，ホッピングに寄与する局在準位はフェルミ準位近傍の kT 程度のエネルギー幅にあると考える。したがって，ホッピン

グに関与する局在準位密度Nは$N(E_f)kT$となる。ここで$N(E_f)$はフェルミ準位E_f近傍の単位エネルギー当りの局在準位密度である。よって式(12)は式(13)を用いて、$N_p \approx N$と仮定することにより[68]、

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 \alpha^5}{192}\{N(E_f)\}^2 kT\{\ln(2\pi\nu_{ph}/\omega)\}^4 \omega \quad \cdots (14)$$

となる。

式(12)と(14)では式(2)の交流導電率の周波数依存性を示す指数sは、いずれの場合も、

$$s \equiv \frac{d\ln\sigma_{ac}(\omega)}{d\ln\omega} = 1 - \frac{4}{\ln(2\pi\nu_{ph}/\omega)} \quad \cdots (15)$$

で与えられる。式(15)で表わされる指数sは温度にあらわには依存しない。したがって指数sの温度微分ds/dTは極めて小さいと考えられる。

カルコゲナイド系非晶質半導体などのように電子格子間相互作用が強い場合、キャリアがポーラロンを形成すると考えられる。このような場合にはポーラロンの結合エネルギーをW_pとすると、$\nu_{ph} \approx \nu_0 \exp(-W_p/2kT)$となる。ここで$\nu_0$はポーラロン形成による歪みのないときの格子振動の周波数である。このため、式(15)は

$$s = 1 - 4/\{\ln(2\pi\nu_0/\omega) - W_p/2kT\} \quad \cdots (16)$$

となる[49]。すると指数sの温度依存性は

$$\frac{ds}{dT}=\frac{2W_p}{kT^2}\frac{1}{\{\ln(2\pi\nu_0/\omega)-W_p/2kT\}^2} \quad \cdots (17)$$

となり，温度が上昇すると指数 s は増加することになる。

Tunnelling モデルから導かれる交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ 及び指数 s の温度，周波数依存性をまとめると次のようになる。

i) $\nu_{ph}\approx 10^{13}\ \mathrm{sec}^{-1}$，$\omega=2\pi\times10^{4}\ \mathrm{rad/sec}$ とすると，s ≈ 0.8 となり，温度に対して強くは依存しない。また，s の値を 0.95 にとると，ν_{ph} は $10^{39}\ \mathrm{sec}^{-1}$ 程度の値となり物理的に不適当である。したがって，s の値は 1 に近い値をとり得ない。

ii) 指数 s は温度にほとんど依存しないと考えられる。もし温度依存性があるとすれば，温度上昇により指数 s は増加する傾向がある。

iii) 交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ は温度に比例して増加する。

Tunnelling モデルから得られるこれらの結論は第1章1.2節で述べたカルコゲナイド系非晶質半導体についての交流導電率の測定結果と矛盾しており，カルコゲナイド系ではトンネル効果による交流伝導は支配的ではないと考えられる。

2.3節 Classical Hopping モデル

2.3.1 Atomic Hopping モデル

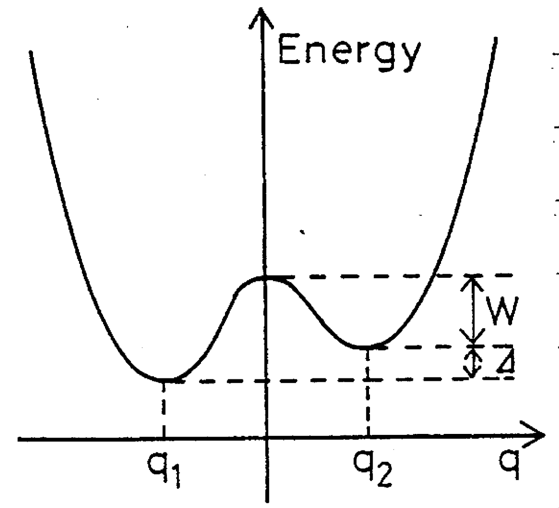


Fig.7 Potential energy diagram with configurational coordinate for atomic hopping model.

このモデルはPollakとPike[48]によって提案された。イオン化した原子がFig.7に示すようなポテンシャルの下で障壁$W+\Delta$を越えて配位座標q_1からq_2にホッピングすることにより誘電損失を生じ，交流導電率に寄与すると考える。

$W \gg \Delta \gg kT$と仮定するとこのホッピング過程の緩和時間τは

$$\tau = (w_{12} + w_{21})^{-1} = \tau_0 \left[\frac{1}{\exp\{(\Delta + W)/kT\} - 1} + \frac{1}{\exp(W/kT) - 1} \right]^{-1}$$

$$\simeq \tau_0 \exp(W/kT) \qquad \cdots (18)$$

で与えられる。ここでw_{12}及びw_{21}は座標q_1からq_2への，及びq_2からq_1への遷移確率を示し，τ_0は格子振動の周期程度の時間である。距離r，位置エネルギーの差Δ，障壁の高さWは独立な変数で，かつ，ランダム分布をしていると仮定すると分布関数$\rho(r, \Delta, W)$は

$$\rho(r, \Delta, W) = \delta(r - r_0)/r_0^2 W_0 \Delta_0$$

$$0 < \Delta < \Delta_0,\ W' < W < W' + W_0,\ W_0 \gg kT \quad \cdots (19)$$

で与えられる。ここで Δ_0 はエネルギー差 Δ の最大値，W' 及び W_0 は障壁 W の最小値及びその分布のエネルギー幅を示す。式(18)，(19)を用いると式(7)は

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{e^2 N N_p}{12kT}\int_0^{\Delta_0}\frac{d\Delta}{\Delta_0 \cosh^2(\Delta/2kT)}\int_0^{\infty}\frac{4\pi r^4 \delta(r-r_0)}{r_0^2}dr\int_{\tau_{min}(W')}^{\tau_{max}(W'+W_0)}\frac{\omega^2}{1+\omega^2\tau^2}\frac{kT}{W_0}\frac{d\tau}{\tau} \quad \cdots (20)$$

となり，積分を実行すると式(20)は

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 e^2 r_0^2 N N_p}{3kT\Delta_0 W_0}\,\omega \cdot kT \tanh(\Delta_0/2kT) \quad \cdots (21)$$

となる。

式(21)で与えられる交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ は周波数 $\omega/2\pi$ に対して線形的に依存し，かつ，$T < \Delta_0/2k$ の領域で温度 T に比例する。このモデルを用いた議論は Le Cleach[16] により $GeTe_3$ などでなされている。しかしながら，欠陥密度 N は $10^{19} \sim 10^{20}\ cm^{-3}$ と大きな値となる。また，交流導電率の周波数依存性を示す指数 s は1であり，温度依存性はない。このため，atomic hopping モデルをカルコゲナイド系非晶質半導体に適用することはできないと考えられる。

2.3.2 Correlated Barrier Hopping モデル

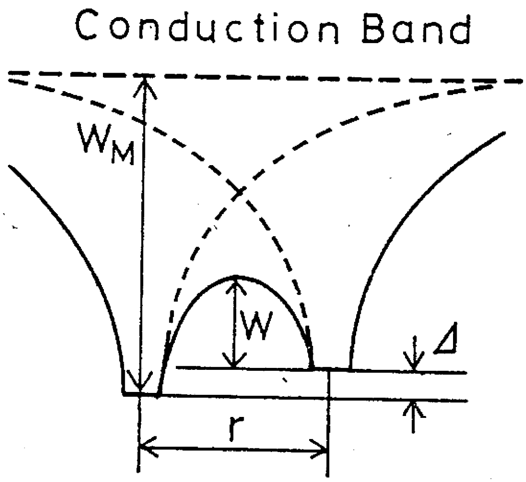


Fig.8 Schematic potential diagram of correlated barrier hopping model.

このモデルはPike[69]によってSc_2O_3薄膜における交流伝導を説明するために提案された。キャリアがFig.8に示す障壁Wを越えて局在状態間をホッピングすることにより交流伝導を生ずる場合を考える。このとき，障壁の高さWはクーロンポテンシャルによって定まり，

$$W = W_M - \frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 r} \quad \cdots (22)$$

で与えられる。ここでnはホッピングするキャリアの数，εは比誘電率，W_Mは障壁の高さの最大値であり，rは局在状態間の距離であってホッピング距離と呼ばれる。ホッピング距離rと障壁の高さWとは式(22)の関係を有し，このため，correlated barrier hopping (CBH) モデルと呼ばれている。

Elliottは Pikeによるモデルをカルコゲナイド系非晶質半導体特有の荷電欠陥(D^+, D^-)に適用し，バイポーラロンによる交流伝導を提案した[49]。“ポーラロン”はイオン性結晶中での伝導電子などに関して用いられてきた言葉であって，電子がその周辺に分極をともなっている

ものである。カルコゲナイド系非晶質半導体では荷電欠陥にある電子あるいは正孔は周囲の格子と強い相互作用をしてポーラロンを形成すると考えられる。同時に移動するキャリア数nが2のときをバイポーラロン，nが1のときをシングルポーラロンと呼ぶ。Fig. 9 (a) 及び (b) はそれぞれ，シングルポーラロン及びバイポーラロンのホッピング過程を示す。

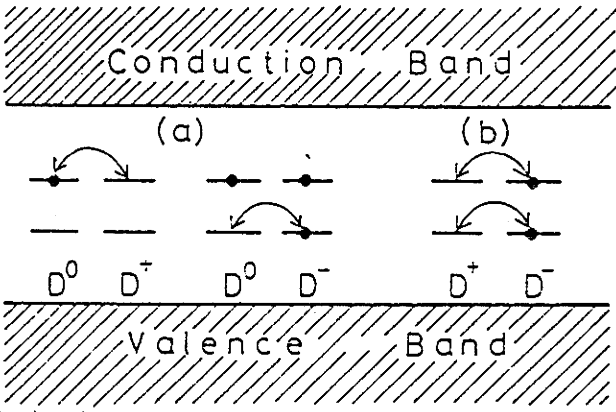


Fig.9 Hopping processes between a pair of defect states; (a) for single-polaron hopping (D^0,D^+) and (D^0,D^-), (b) for bipolaron hopping (D^+,D^-).

障壁Wを越えるときの緩和時間τは

$$\tau = \tau_0 \exp(W/kT) \quad \cdots (23)$$

で与えられる。ただし，ホッピングの際の局在準位間のエネルギー差Δは$\Delta \ll kT$として無視している。ホッピング距離rがランダムに分布していると仮定すると，ホッピング距離rの分布関数 $g(r)$ は

$$g(r) = 4\pi N r^2 \quad \cdots (24)$$

で与えられ，式(7)は

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi e^2 n^2 N N_p}{3kT} \int \frac{\omega^2 \tau}{1+\omega^2\tau^2} r^4 dr \quad \cdots (25)$$

となる。また，式(22)と(23)より，

$$dr = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2}{ne^2}\,dW = \frac{\pi\varepsilon\varepsilon_0 r^2 kT}{ne^2}\,\frac{d\tau}{\tau} \qquad \cdots (26)$$

が得られる。よって式(25)は式(26)より，

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2\varepsilon\varepsilon_0\, nNN_p}{3}\int\frac{\omega^2\tau}{1+\omega^2\tau}\, r^6\,\frac{d\tau}{\tau}$$

$$= \frac{\pi^3\varepsilon\varepsilon_0\, nNN_p}{6}\,\omega\, r_\omega^6 \qquad \cdots (27)$$

となる。ここでτに関する積分はtunnellingモデルの場合と同様に行なわれ，r_ωは$\omega\tau = 1$を満たすホッピング距離であって，

$$r_\omega = \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)\left(1 - W_\omega/W_M\right)^{-1}$$

$$= \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)\left\{1 + (kT/W_M)\ln(\omega\tau_0)\right\}^{-1} \qquad \cdots (28)$$

で与えられる。ここでW_ωは式(22)でrがr_ωのときの障壁の高さWを示している。

Elliottはさらに$W_\omega/W_M \ll 1$を仮定し，式(27)のr_ω^6を式(28)を用いてW_ω/W_Mで展開している[70]。すなわち，r_ω^6は

$$r_\omega^6 = \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)^6\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)^\beta \exp\left\{3\left(\frac{kT}{W_M}\right)^2 \ln^2\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)\right\} \qquad \cdots (29)$$

で与えられるとしている。ここでβは$6kT/W_M$である。またこの近似の下で指数sは

$$s = 1 - \beta \qquad \cdots (30)$$

となる。式 (30) から分かるように，温度が上昇すると指数 s は減少する。

Elliott はまた，溶融状態から冷却して作製したガラス試料では荷電欠陥 D^{+} 及び D^{-} の分布が荷電欠陥間のクーロン相互作用により影響を受けることを考慮してペアの分布関数 $g(r)$ を

$$g(r) = 4\pi N r^{2} \exp\left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_{0} k T_{g} r}\right) \exp\left(-\frac{4\pi N r^{3}}{3}\right) \quad \cdots (31)$$

で与えている[71]。ここで T_g はガラス転移温度である。最後の指数関数項は排他効果を取り入れたためのものである。この項は交流伝導に寄与するホッピング距離 r_{ω} が $r_{\omega} < (3/4\pi N)^{\frac{1}{3}}$ であるため，ほとんど 1 に等しく無視できる。したがって式 (31) は

$$g(r) = 4\pi N r^{2} \exp\left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_{0} k T_{g} r}\right) \qquad \cdots (32)$$

で記述できる。式 (32) の分布関数を用いたとき，式 (27)，(29) 及び (30) は

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^{3}\varepsilon\varepsilon_{0} n N N_{p}}{6} \omega\, r_{\omega}^{6} \exp\left(\frac{e^{2}}{4\pi\varepsilon\varepsilon_{0} k T_{g} r_{\omega}}\right) \quad \cdots (33)$$

$$r_{\omega}^{6} = \left(\frac{n e^{2}}{\pi\varepsilon\varepsilon_{0} W_{M}}\right)^{6} \left(\frac{1}{\omega\tau_{0}}\right)^{\beta} \exp\left(\frac{W_{M}}{8kT_{g}}\right) \exp\left\{-\frac{T}{8T_{g}} \ln\left(\frac{1}{\omega\tau_{0}}\right)\right\} \quad \cdots (34)$$

$$S = 1 - \beta + \delta \quad \cdots (35)$$

となる。ただし，δ は $T/8T_g$ である。

Elliott は式(33)，(34)及び(35)を提案し，その結果，指数 s が1より大きくなる As_2S_3 や Se などに対しても理論的に交流導電機構を検討できる道を開いた[72]。式(35)に従うと，$\beta < \delta$，すなわち，$W_M > 48kT_g$ を満たす試料では指数 s が1より大きくなる。

固有の荷電欠陥 D^+ と D^- との間のバイポーラロン・ホッピングには式(33)，(34)及び(35)が適用される。また，D^0 と D^+ 間あるいは D^0 と D^- 間のシングルポーラロン・ホッピングではホッピングペアの分布にクーロン相互作用がはたらいていないので，式(27)，(29)及び(30)を用いることになる。

Elliott の提案した CBH モデルでは指数 s が温度増加に対して減少することになり，カルコゲナイド系非晶質半導体の交流導電率の測定結果と同じ傾向を示している。Elliott はこのモデルを用いて tunnelling モデルでは説明できなかった交流導電率の測定結果の説明を試み，一応成功を得ているが問題点も多い。現在までに提案されてきた種々のモデルの中で，CBH モデルはカルコゲナイド系非晶質半導体における交流伝導を説明し得る唯一のモデルと考えられる。次節において，このモデルの問題点を述べ，カルコゲナイド系非晶質半導体の

交流伝導をCBHモデルを用いて解釈するためのいくつかの提案について述べる。

2.4節 カルコゲナイド系非晶質半導体における交流導電機構

CBHモデルはカルコゲナイド系非晶質半導体における交流導電率の説明に最も適したモデルと考えられる。しかしながら，Elliottが交流導電率の説明に用いた式(27)，(29)，(30)，(33)，(34)及び(35)は実験結果と比較した場合，次のような問題点がある。

i) 200K付近以下の低温領域で理論値は実験値とよく一致しているが高温領域では一致しなくなる。特にバンドギャップの小さい物質で顕著である。

ii) 式(30)による指数sは温度増加と共に減少するが，その減少量は高々0.1程度で小さい。実験値は室温で$0.7 \lesssim s \lesssim 1.0$の範囲にあり，指数sの温度変化を定量的に説明することは難しい。

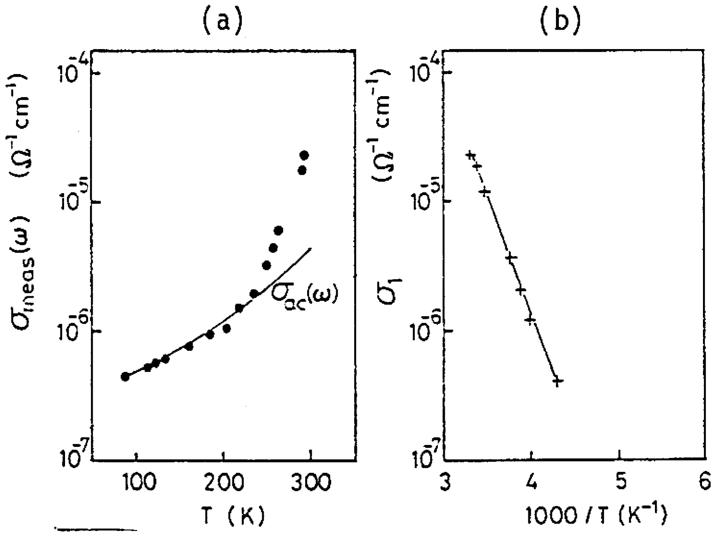


Fig.10 (a) Temperature dependence of $\sigma_{meas}(\omega)$ for As_2Te_3 measured at 100 kHz(from Rockstad[33]). Filled circles are experimental results and the solid line is calculated from the theoretical expressions of eqs. (27) and (29).

(b) Temperature dependence of $\sigma_1 = \sigma_{meas}(\omega) - \sigma_{ac}(\omega)$ (experimental results from Rockstad[33]). $\sigma_{ac}(\omega)$ is derived from eqs.(27) and (29) (from Elliott[70]).

これらの点に関してElliottは一例としてAs_2Te_3の場合次のように説明している[70]。

Fig. 10 (a) にRockstadによる実験値[33]と，式(27)，(29)による交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$の計算値とを示す。200K付近より高温域で実験値と計算値との不一致が認められるようになる。ElliottはFig. 10 (b) に示すように交流導電率の実験値と計算値との差σ_1 $[=\sigma_{meas}(\omega)-\sigma_{ac}(\omega)]$をとり，$\sigma_1$が熱的活性化エネルギー0.36 eVに相当する導電率であるとみなした。そしてこの導電率σ_1を，伝導帯のバンド端の局在準位に電子が励起されその局在準位間でのトンネル効果によるホッピングが生ずるためであると説明している。

最近，Shimakawaは別の提案をしている[73]。反応式$D^+ + D^- \longrightarrow 2D^0$に従って電荷中性欠陥$D^0$が熱的に生じ，高温領域で交流伝導に寄与すると考えた。それによると，実効的電子相関エネルギー$U<0$の場合に反応

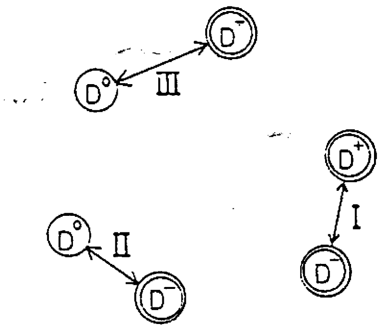
$$D^+ + D^- \xrightarrow{-U} 2D^0 \quad \cdots (36)$$

におけるD^0の密度N^0は質量作用の法則より

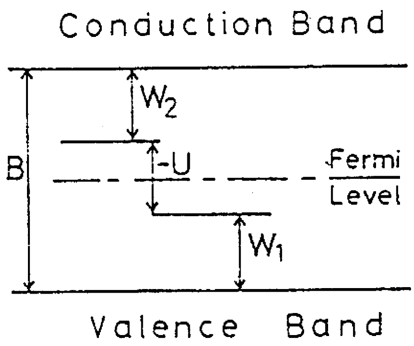
$$N^0 = N\exp(U/2kT) \quad \cdots (37)$$

で与えられる。ここでD^+の密度をN^+，D^-の密度をN^-，Nを荷電欠陥全体の密度とすると，$N=N^+ + N^-$であり，$N^+=N^-=N/2$とした。

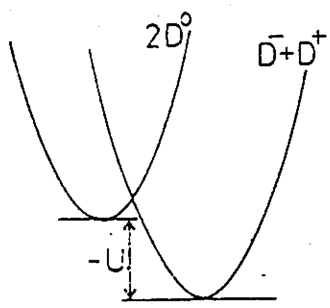
式(36)の反応で生成するD^0の半数がD^0とD^-



(c)



(b)



(c)

Fig.11 (a) The three hopping processes based on CBH model; process I for bipolaron, and processes II and III for single=polaron . (b) Thermal energy levels and (c) configurational coordinate diagram associated with D^+, D^- and D^0 (from Shimakawa[73])).

(Fig.11 (a) 過程 II),残り半数が D^0 と D^+ (Fig.11 (a) 過程 III) によるホッピング伝導に寄与すると考えると，式(27)の NN_p は

$$\left.\begin{aligned} NN_p &= N^- \cdot \frac{N^0}{2} = \frac{N^2}{4}\exp(U/2kT) \cdots (\text{過程 II}) \\ &= N^+ \cdot \frac{N^0}{2} = \frac{N^2}{4}\exp(U/2kT) \cdots (\text{過程 III}) \end{aligned}\right\} \cdots (38)$$

となる。正孔によるホッピング(過程 II)では $W_M = W_1$, 電子によるホッピング(過程 III)では $W_M = W_2$ に等しい(Fig.11 (b) 参照のこと)。ここで W_1 は D^- に捕獲された正孔を価電子帯に熱的に励起するのに必要なエネルギー, W_2 は D^+ に捕獲された電子を伝導帯に熱的に励起するのに必要なエネルギーである。

交流導電率 $\sigma_{ac}(w)$ はそれぞれの過程の和となり,

$$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma_b + \sigma_{sh} + \sigma_{se} \quad \cdots (39)$$

で表わされる。ここで σ_b はバイポーラロンによる，σ_{sh} 及び σ_{se} は正孔及び電子のシングルポーラロンによる導電率である。式(38)から分かるように温度上昇と共にキャリア数が増加するので交流導電率は強い温度依存性を示し，高温領域ではシングルポーラロン・ホッピングが優勢になると考えられる。そして W_1 と W_2 の大きさの違いで電子か正孔のいずれかによるシングルポーラロンが交流伝導で支配的となる。この提案を確認するにはESR信号の温度依存性を測定すればよいと考えられるが，現在までこの種の測定は As[74] についてなされているだけであって実験的な検証をなし得る状況にない。

以上述べたようにCBHモデルはカルコゲナイド系非晶質半導体における交流導電率の温度及び周波数依存性を定性的に説明し得ると考えられる。しかしながら，高温領域での実験値と計算値との不一致などの問題があり，これを解決するための説明が提案されてはいる。これらの説明ではElliottが仮定 $W_\omega / W_M \ll 1$ を設けて導いた交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ 及び指数 s の式を用いて議論している。この仮定について第5章の考察で検討し，CBHモデルを用いてカルコゲナイド系非晶質半導体の交流導電率の測定結果を高温領域まで含めて説明可能であることを述べる。

第3章 試料作製と実験方法

3.1節 非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$試料の作製

カルコゲナイド系非晶質半導体の試料を作製する方法としては真空蒸着法，スパッタ法，溶融冷却法などがある。交流導電率測定にはブリッジ法を用いており，測定用試料の形状は平行板状にしなければならない。また，非晶質As_2Se_3は高抵抗物質であるため広い電極面積を必要とし，さらに電極の影響を最小限に留めるため電極間隔を小さくすることはできない。このため試料は溶融冷却法により作製した。

本論文では便宜的に銀の添加量xを，As_2Se_3の原子数100（As；40，Se；60）に対する銀の原子数がxであるとして表現する。このため，As_2Se_3は$As_{40}Se_{60}Ag_0$となり，略して$As_{40}Se_{60}$と記す。また，単位at%はAs_2Se_3の100原子に対する銀の原子数であって，As, Se, Ag全体の原子数に対する銀の原子数の割合とは完全には一致しない。

本研究に用いた非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$（$x=0\sim0.5$）は純度99.9999%のAs（三菱金属製）とSe（Atomergic Chemetals製），及び純度99.999%のAg（三菱金属製）より作製した。最初，As及びSeをそれぞれ秤量した後，溶融石英管に真空度10^{-5} Paで封入した。この石英管を700℃に保った電気炉中に入れ，24時間回転して合成

した。合成終了後，石英管を約450°Cまで電気炉中で冷却し，その後水中にて急冷を行なって母材インゴットを得た。銀を添加した非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$はAs_2Se_3母材インゴットとAgとから作製した。これらの材料の適量を10^{-5} Paの真空度にて溶融石英管に封入し，1000°Cに保った電気炉中で30時間回転して合成した。その後，電気炉中で約450°Cまで冷却し，電気炉内を通風状態にして室温まで冷却し，バルク状インゴットを得た。冷却時にインゴットに歪みが生ずるのでこれを取り除くためインゴットを石英管に封入した状態で電気炉中にて130°C，24時間アニーリングを施した。作製したインゴットが非晶質でありまた組成が均一であることをX線回折実験，示差走査熱量(Differential Scanning Calorimetry; DSC)分析，及び電子線マイクロアナライザ実験により確認した。

　導電率測定用の試料はバルク状インゴットからSouth Bay Technology Inc. 製Model 850ワイヤー切断器

Table 2　The dimensions of the samples used for the measurements.

Sample	Area[mm^2]	Thickness[mm]
$As_{40}Se_{60}$	16.4 x 8.5	0.66
$As_{40}Se_{60}Ag_{0.025}$	16.0 x 8.0	0.44
$As_{40}Se_{60}Ag_{0.05}$	12.5 x 7.5	0.85
$As_{40}Se_{60}Ag_{0.1}$	16.2 x 8.8	0.61
$As_{40}Se_{60}Ag_{0.2}$	14.7 x 9.1	0.95
$As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$	16.0 x 8.0	0.91

を用いて平行平板状に切り出した。切り出した試料はAl_2O_3研磨剤（不二見研磨剤工業製）を用いて両面を鏡面研磨した。Table 2に測定に用いた銀を添加した試料の形状を示す。研磨した両面には金を蒸着し電極とした。

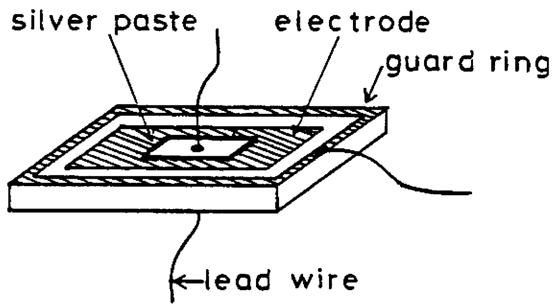


Fig.12 Schematic drawing of the sample used for the measurements of conductivity.

試料と電極とはオーミック接触をしていることを確認した。Fig. 12は電極を設けた測定用試料を模式的に示した図である。なお，試料の片面には漏れ電流の影響を避けるため，ガードリングを設けてある。

3.2節　導電率の測定方法

3.2.1　直流導電率

直流導電率は直流電圧下で電流を測定して求めた。測定装置は東亜電波製マイクロ電圧電流計PM－18Cとメトロニクス社製直流電源657Bである。試料を電気炉内に置き，室温から約100°Cの温度範囲で測定した。試料の温度は電気炉のヒーター電流によって制御した。測定はHeガス雰囲気中で行ない，電流－電圧特性が常にオーミックであることを確認した。

3.2.2　交流導電率

交流導電率の測定はブリッジ法で行ない，安藤電気製広帯域誘電体損測定器TR－1Cを用いた。Fig.13は測定回路を模式的に示したものである。この装置ではコンダクタンス成分とキャパシタンス成分とを独立に検出できる。測定周波数範囲は30 Hzから 5 MHzまでである。Fig.14は試料のホルダー部を示す。図では省略してあるが他に参照用の同軸ケーブル2本を図

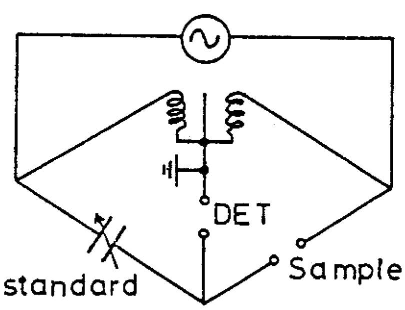


Fig.13 Schematic diagram of bridge circuit used for the measurements of ac conductivity.

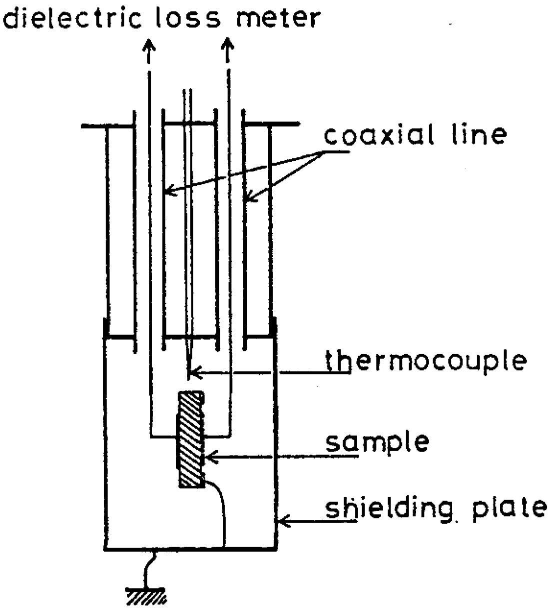


Fig.14 Schematic diagram of sample holder for the measurements of frequency-dependent conductivity.

の同軸ケーブルと平行に設け，試料部分（電極，リード線を含む）だけのキャパシタンス及びコンダクタンス成分が得られるようにした。この測定方法ではしかしながら，試料に対して電極及びリード線部分の直列抵抗が測定されるコンダクタンス成分に影響し，試料本来の導電率が得られるとは限らない。測定により得られるコンダクタンス成分への直列抵抗の寄与は第4章4.2節で述べるように，周波数に対して2乗依存性として現われ，直列抵抗の大きさや試料の形状などがコンダクタンス成分に影響する。このため2乗特性の現われない部分は試料本来の導電率とみなすことができ，両者を区別することができる。また，試料の周囲は金属遮蔽板で囲み，外部からの静電誘導による影響を受けないようにした。なお，試料への印加電圧は約10Vである。

室温以下の低温域での測定では試料ホルダー部を発泡スチロールで囲み，液体窒素容器からの低温窒素ガスをホルダー内に導入して試料を冷却した。試料の温度は液体窒素容器中に設けたニクロム線ヒーターの電流で窒素ガスの蒸発速度を調節して制御した。なお，測定の前にホル

ダー内の空気を窒素で十分置換し，試料に水分が付着しないように注意した。室温以上の高温域では試料ホルダー部全体を電気炉に入れ，電気炉のヒーター電流を調節することにより試料温度を制御した。この場合，測定はHeガス雰囲気中で行なった。測定温度の高温限界は100°Cとした。これは電極として用いた金が試料中に拡散する恐れがあるためで，$As_{40}Se_{60}Ag_x$ のガラス転移温度（約180°C）より十分低い温度に保った。再測定することによって測定値の再現性が十分よいことを確認した。

第4章 実験結果

4.1節 試料の特性

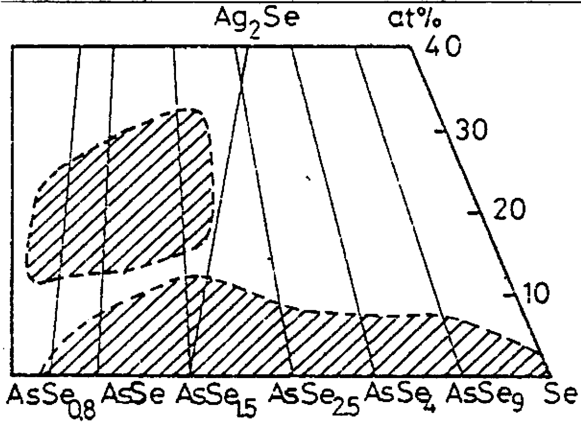


Fig.15 Glass formation regions in the system As-Se-Ag. Shaded areas indicate homogeneous glass regions (from Borisova[75]).

Fig. 15は空気中で急冷した場合のAs－Se－Ag系のガラス形成領域を示す。As－Se－Ag系には均一なガラス状態が得られる2つの領域がある(斜線部)。AsとSeの原子組成比が2：3の場合には0～9 at%及び15～30 at%の銀添加に対して均質なガラス状態が得られる。しかしながら，水中または空気中で急冷した場合，試料にひびなどを生じ易い。また，交流導電率の測定を温度77 K～400 Kの広範囲で行なうため，測定時の温度サイクルの間に試料が割れる危険性がある。一方，試料を徐冷により作製した場合，微結晶などが試料中に生ずる恐れがある。そして懸念されるもう一つの問題は添加した銀のすべてが試料中に均一に分布しているかどうかにある。実際，0.5 at%以下の銀添加では銀の析出はインゴット表面には認められなかったが，1 at%以上では銀の析出が認められた。以上の理由から試料が均一な非

晶質状態にあることを以下述べる実験により確認した。

最初に示差走査熱量(DSC)分析について述べる。DSC分析には第二精工舎製示差走査熱量分析装置SSC−560Sを用いた。昇温速度10 deg/min,温度範囲30〜450℃にてアルミニューム製試料容器に重量10〜30mgの試料を密封し,測定を行なった。

Fig. 16は$As_{40}Se_{60}Ag_x$($x=0\sim0.5$)についてのDSC分析の結果を示す。図中のT_gはガラス転移温度,T_c及びT_mは結晶化温度及び融解温度である。それぞれの試料でガラス転移温度T_gが観測され,試料がガラス状態であることを示している。銀無添加の$As_{40}Se_{60}$でT_gは184℃であり,0.5 at%の銀添加試料では170℃に低下している。融解温度T_mは銀添加により変化しないが,結晶化温度T_cは低下している。これは銀が$As_{40}Se_{60}$の結晶核生成に関係するためと推定される。

X線回折実験には理学電機(株)製ガイガーフレックスRADを使用し,Cu Kα線(1.5418Å)を用いた。管電圧30 kV,管電流15 mA,走査速度2 deg/min,チャート速度20 mm/minである。測定に用いた試料の厚さは1〜5 mmである。

Fig. 17及びFig. 18は銀無添加及び銀0.5 at%添加した試料についてのX線回折実験の結果を示す。幅広い回折強度のピークが2つ観測され,両図とも回折角は等しい。図中の回折強度の小さな変動がノイズであることは

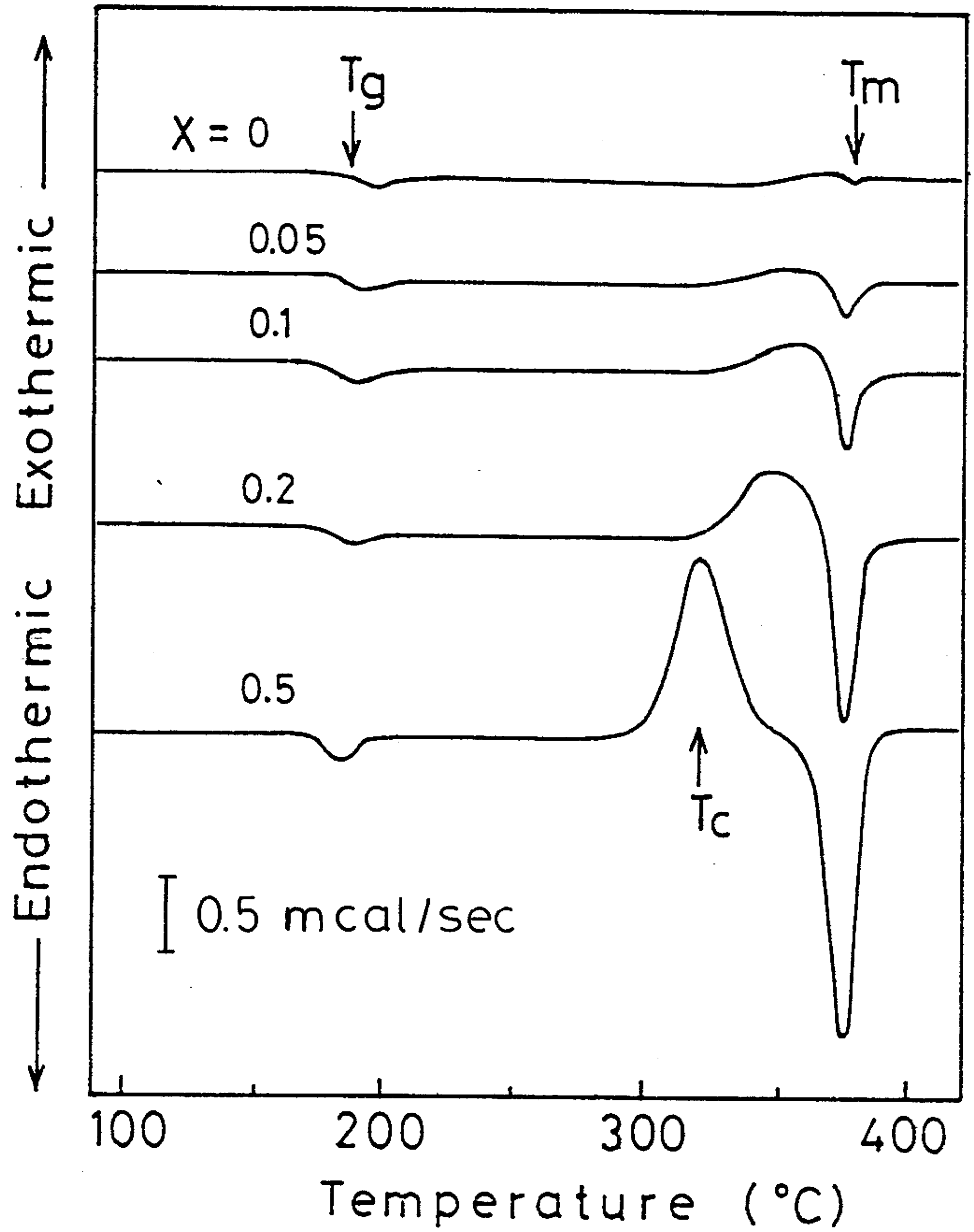


Fig.16 DSC traces of $As_{40}Se_{60}Ag_x$ at scan rate 10 °C/min.

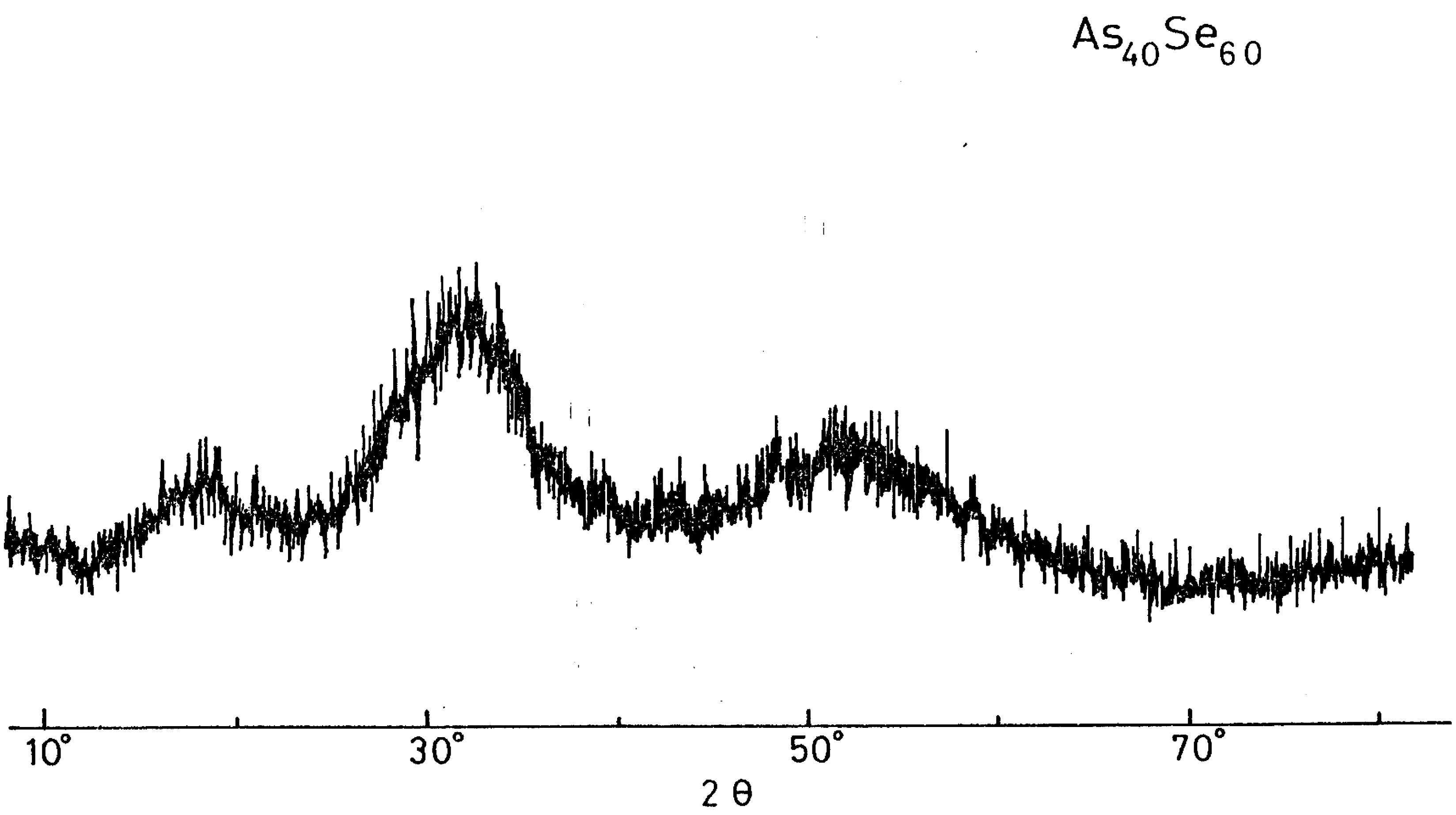


Fig.17 X-ray diffractometer trace on a sample of $As_{40}Se_{60}$.

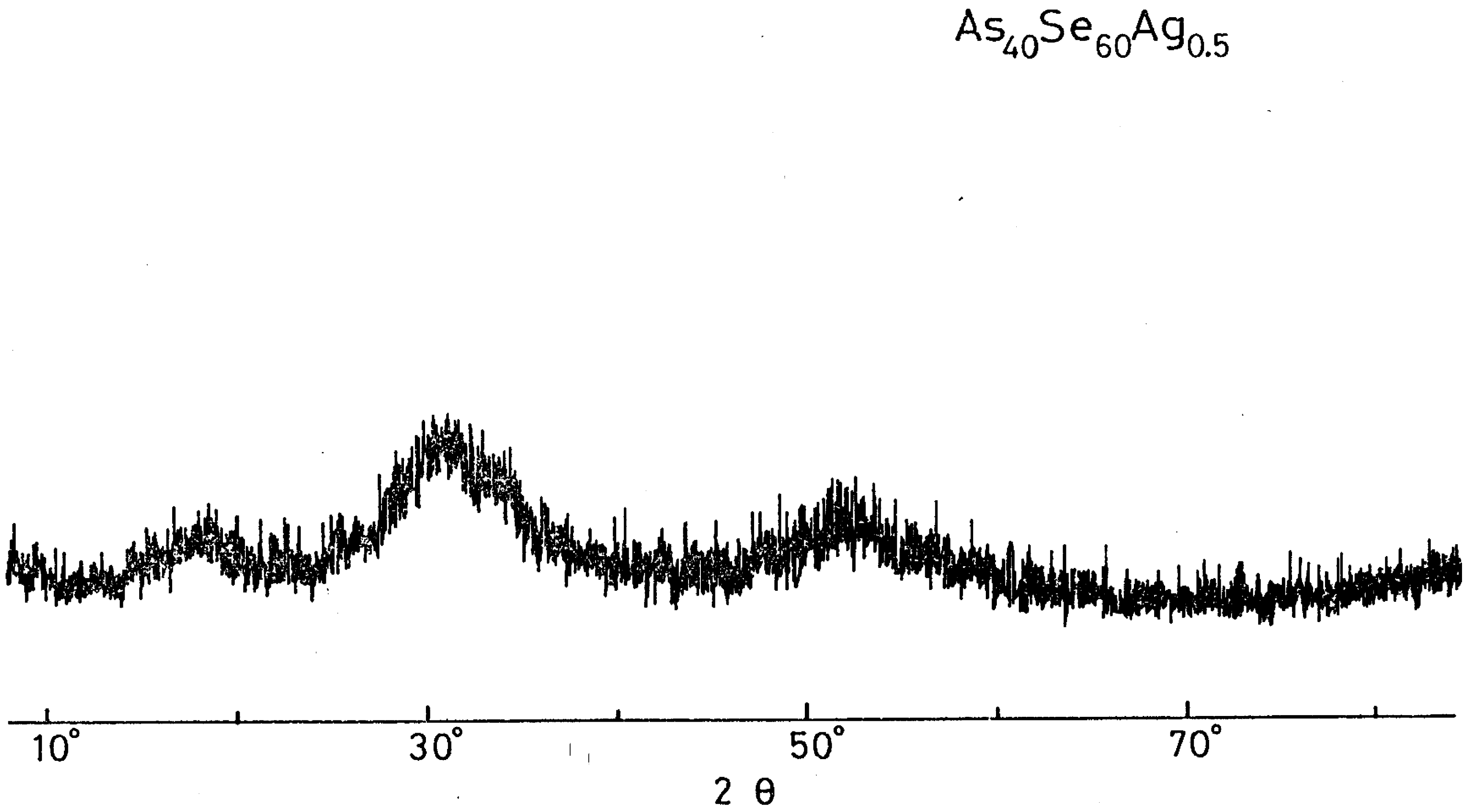


Fig.18 X-ray diffractometer trace on a sample of $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$.

同一実験を繰り返したとき同じ回折角にピークを持たないことから確認した。

次に銀を0.5 at%添加した試料を融解温度Tmまで温度を上昇させ，容器に封入した状態で液体窒素に入れて急冷した。この試料についてのX線回折実験の結果をFig. 19に示す。この場合，Fig. 17及びFig. 18と同様に2つの幅広いピークが同じ回折角に観測される。10°付近に見られる回折強度の増加は試料を固定するために用いたセロハンテープからの回折による。融解温度Tmでは試料は溶融状態にあり，急冷によって得られた試料はそれが凍結した状態にあると考えられる。したがって，導電率測定に用いた試料は溶融状態から凍結した状態にあると考えられる。また，明瞭な鋭いピークは観測されず，結晶化は起っていないと考えられる。

参考のため銀を0.5 at%添加した試料を結晶化温度Tcまで加熱した後，液体窒素により急冷して得た試料のX線回折実験結果をFig. 20に示す。また，Fig. 21は昇華法により作成したAs_2Se_3単結晶についてのX線回折実験結果である。As_2Se_3単結晶に見られる主な回折ピークは3つある。この結晶は単斜晶系に属し，ピークの面指数は（0 1 2），（$\bar{1}$ 2 4），（$\bar{2}$ 3 2）に相当する。As_2Se_3単結晶に見られる3つのピークはFig. 20でも見られる。交流導電率の測定に使用した試料からはこれらの角度に相当する鋭い回折ピークはまったく認め

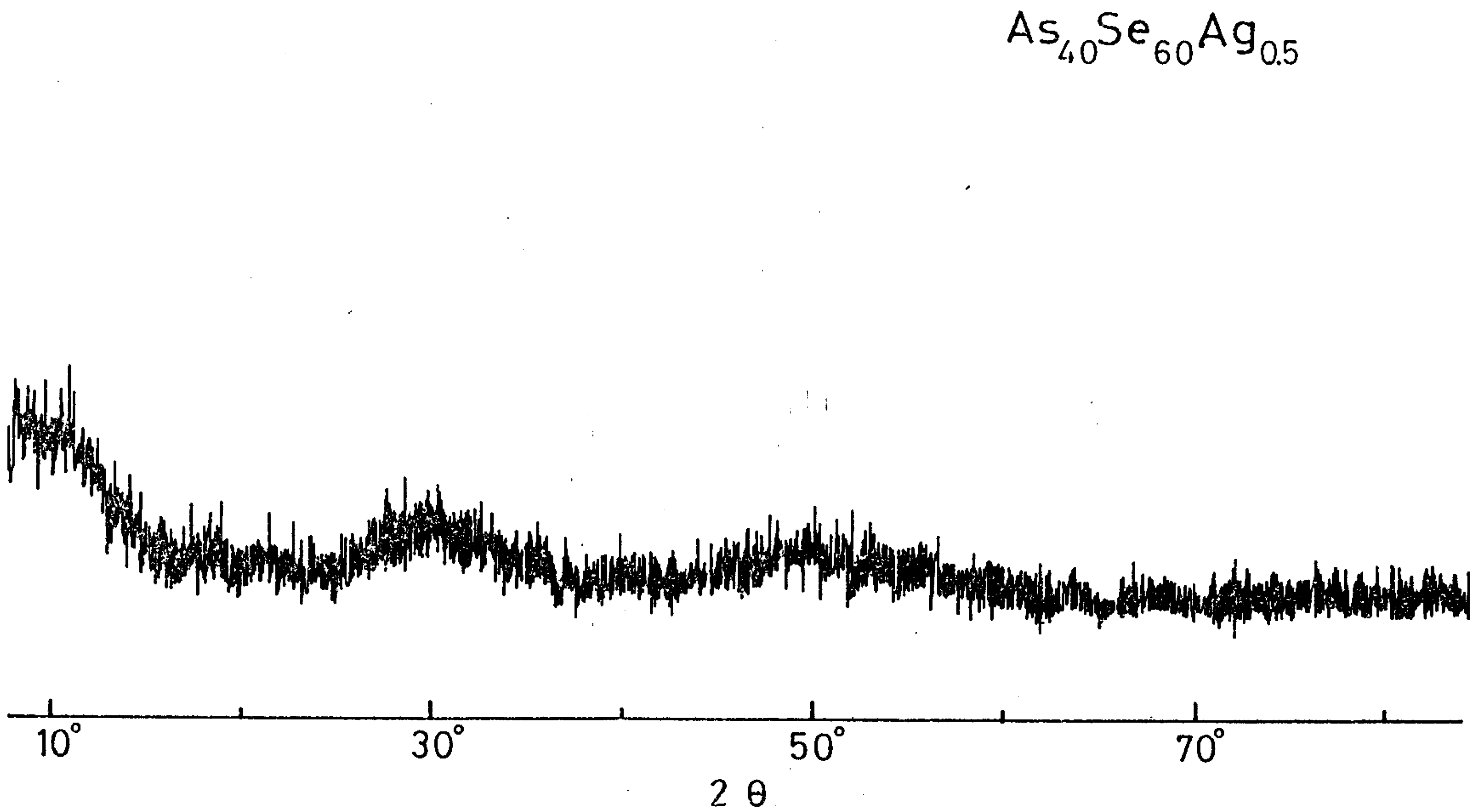


Fig.19 X-ray diffractometer trace on a sample of $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$ which is prepared by quenching the melt in liquid nitrogen.

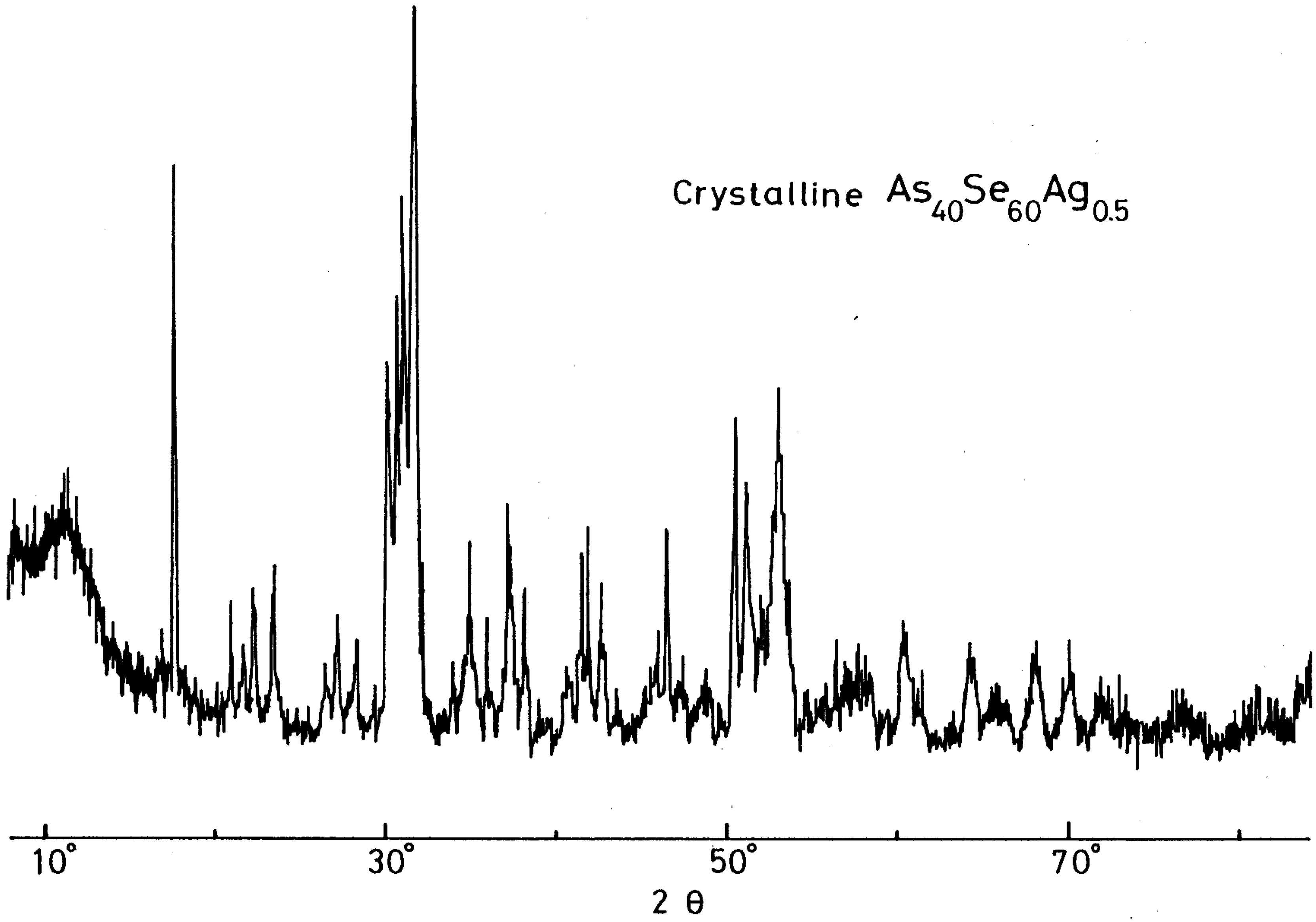


Fig.20 X-ray diffractometer trace on a crystalline $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$ prepared by melt-quenching in liquid nitrogen from crystallization temperature T_c.

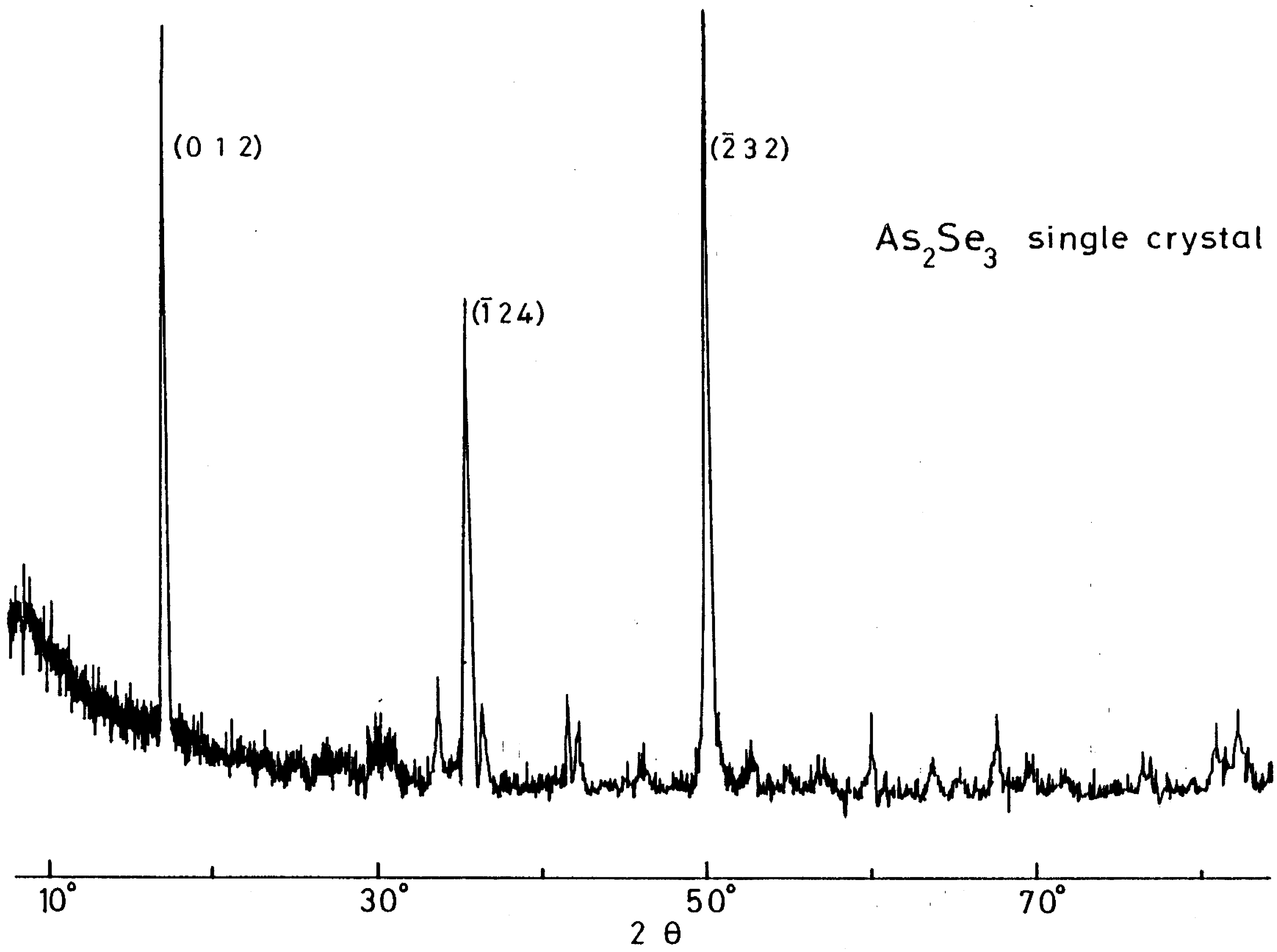


Fig.21 X-ray diffractometer trace on an As_2Se_3 single crystal.

られなかった。

次に電子線マイクロアナライザ実験について述べる。実験に使用した装置は島津製作所製EMX－2A型EPMAである。電子線加速電圧は20kV，試料表面電流は0.01μA，電子線径は約1μmである。検出した特性X線はAs；1.1730Å，Se；1.1100Å，Ag；4.1518Åである。As及びSeの特性X線はADPを用いて，また，Agの特性X線はLiFを用いて検出した。非晶質As_2Se_3は高抵抗物質であるため試料表面が電子により帯電するので，これを除くため表面にカーボンを蒸着した。試料表面の5から8箇所について測定を行なった。銀の添加量は0.5at%で約10^{20} cm^{-3}の密度に相当し，この程度の密度では銀の信号はほとんどノイズレベル以下で定量分析を行なうことはできなかった。As及びSeについては測定誤差範囲内において40：60の割合で存在することを確認した。測定点によるばらつきは少なく，試料は均一であると考えられる。

4.2節 導電率の測定結果

4.2.1 直流導電率の測定結果

$As_{40}Se_{60}Ag_x$ $(x=0\sim0.5)$ についての直流導電率の測定結果をFig. 22に示す。測定温度範囲において直流導電率 σ_{dc} は

$$\sigma_{dc} = \sigma_0 \exp(-E_a/kT) \qquad \cdots(40)$$

で表わすことができ，伝導の型式が熱活性化型であることが分かる。活性化エネルギー E_a 及び pre-exponential factor σ_0 を銀添加量 x の関数としてFig. 23に示す。銀添加量が増加すると活性化エネルギーは減少する。また，pre-exponential factor σ_0 は銀無添加試料で約 $10^4\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ であり，銀を添加した試料では約 $10^3\ \Omega^{-1}\,cm^{-1}$ で，銀添加量に依らずほぼ一定の値をとる。

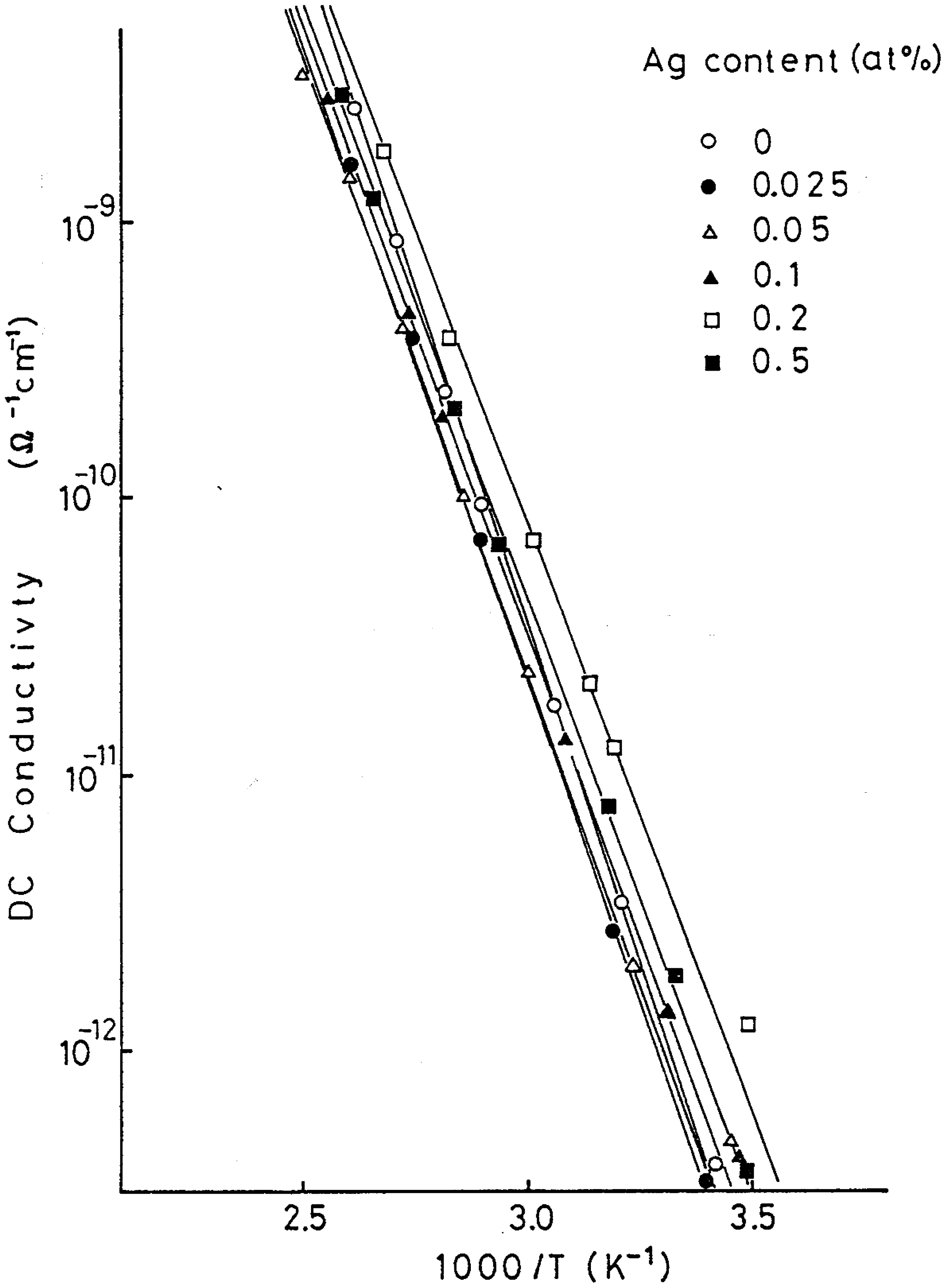


Fig.22 The dc conductivity as a function of inverse temperature.

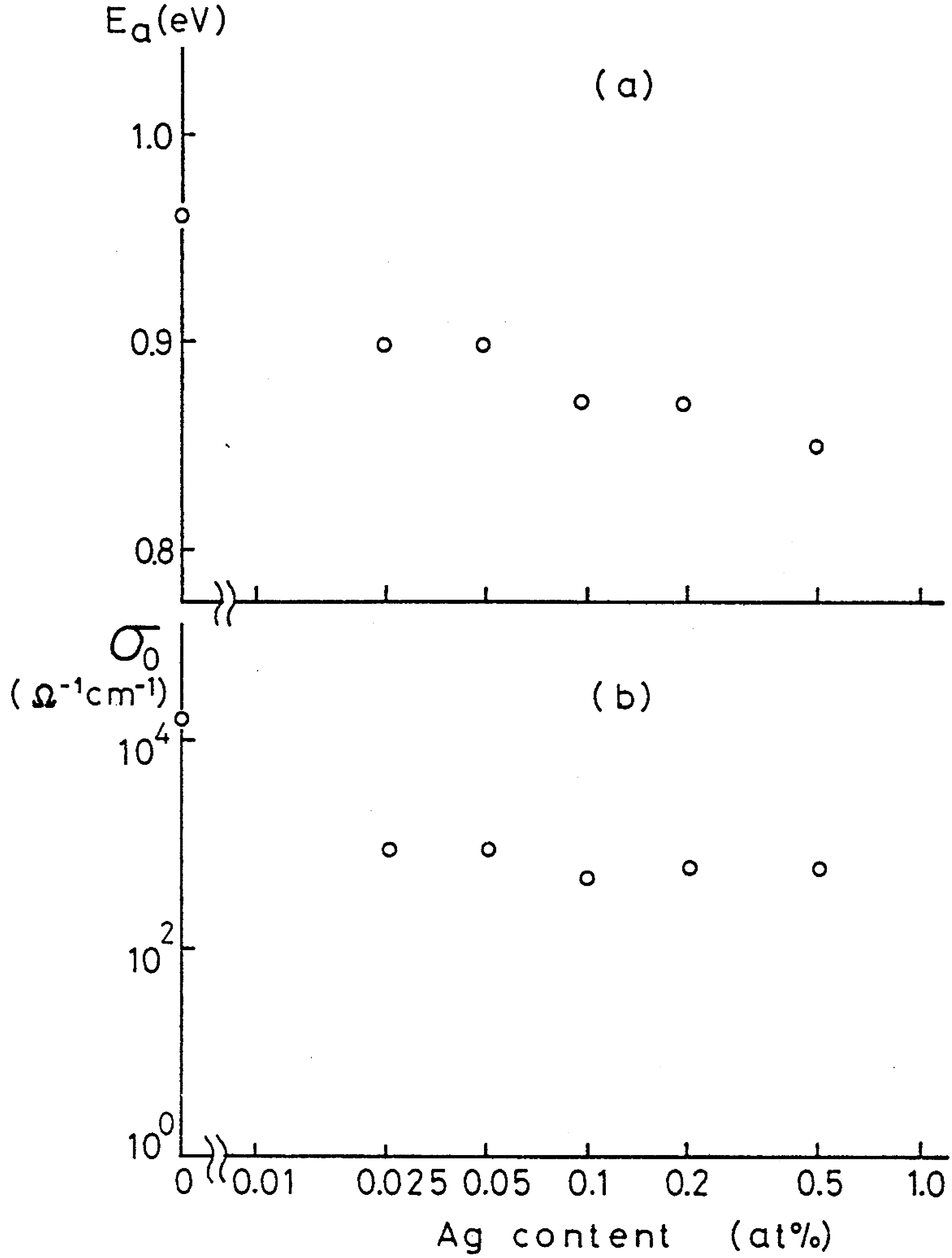


Fig.23 (a) Thermal activation energy E_a and (b) pre-exponential factor σ_0 for dc conduction as functions of silver content.

4.2.2 交流導電率の測定結果

Fig. 24は銀無添加の$As_{40}Se_{60}$についての全交流導電率$\sigma(\omega)$の測定結果を温度の逆数に対して示したものである。測定周波数範囲は30 Hz～5 MHzであり，温度範囲は77 K～400 Kである。図中の実線は直流導電率σ_{dc}の測定結果である。全交流導電率$\sigma(\omega)$は直流導電率σ_{dc}が優勢となる温度領域以下では温度にあまり依存していない。200 K以上の温度領域では$\sigma(\omega)$は若干増加し，次第にσ_{dc}に近づく。

銀を0.025及び0.5 at%添加した試料についての同様の測定結果をFig. 25及びFig. 26に示す。銀を添加した試料では160 K以下の温度領域で全交流導電率は温度にほとんど依存しない。また，この温度領域における全交流導電率は銀を0.025 at%添加した試料で銀無添加試料とほぼ等しい値をとり，0.5 at%銀を添加した試料で若干増加している。一方，160 K以上の高温領域では全交流導電率$\sigma(\omega)$は温度増加と共に大きく増加している。この$\sigma(\omega)$の増加量は銀添加量が増すと大きくなる。

次に全交流導電率$\sigma(\omega)$から直流導電率σ_{dc}を差し引いて得られる値，すなわち，交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$について述べる。

直流導電率σ_{dc}の値はFig. 23のE_a及びσ_0の値を用いて式(40)から求めた。また，約250 K以下の温度

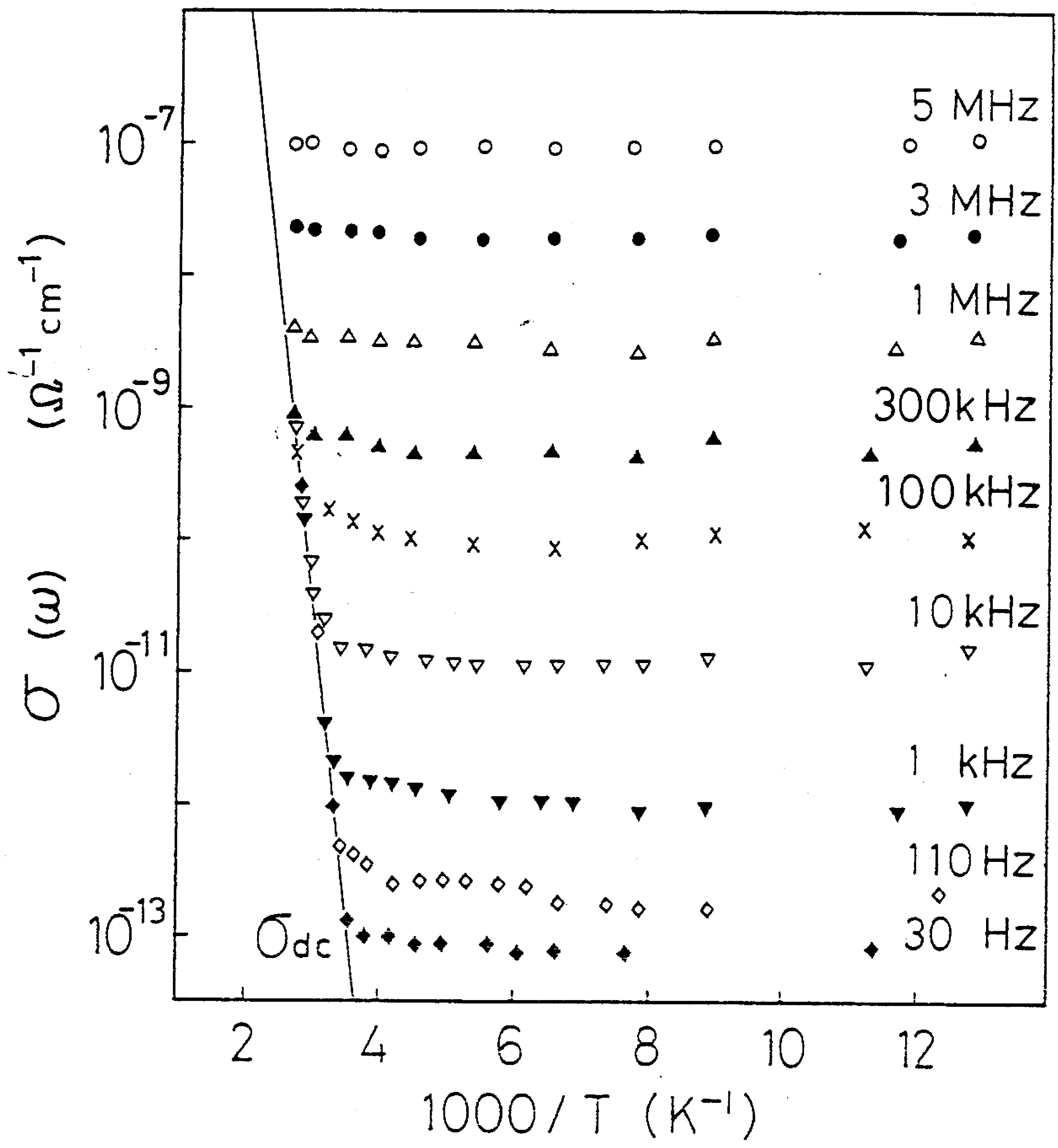


Fig.24 Temperature dependence of frequency-dependent conductivity $\sigma(\omega)$ at various frequencies and dc conductivity σ_{dc} in glassy $As_{40}Se_{60}$. $\sigma(\omega)$ and σ_{dc} are represented as marks and a solid line, respectively.

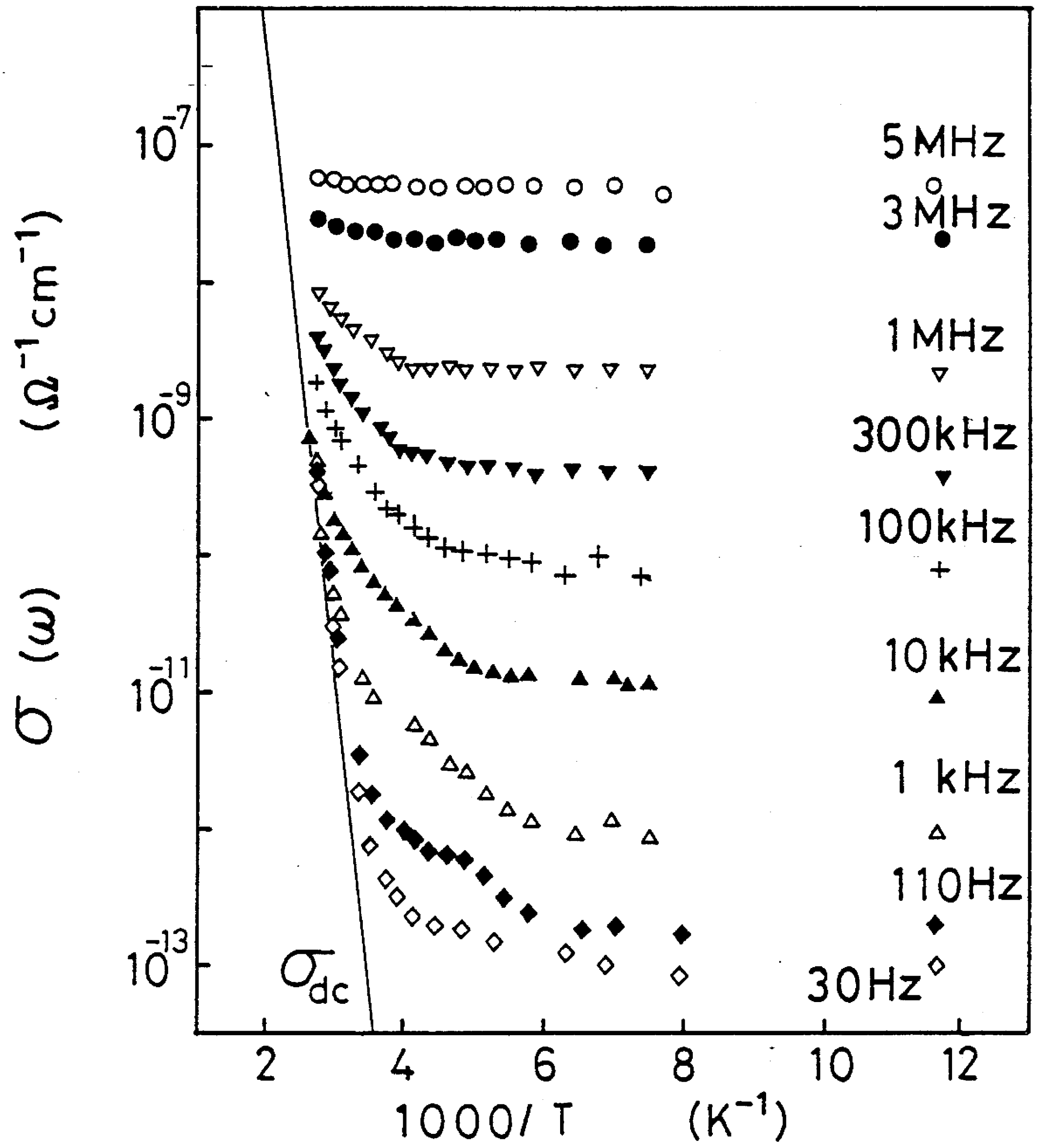


Fig.25 Temperature dependence of frequency-dependent conductivity $\sigma(\omega)$ at various frequencies and dc conductivity σ_{dc} in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.025}$.

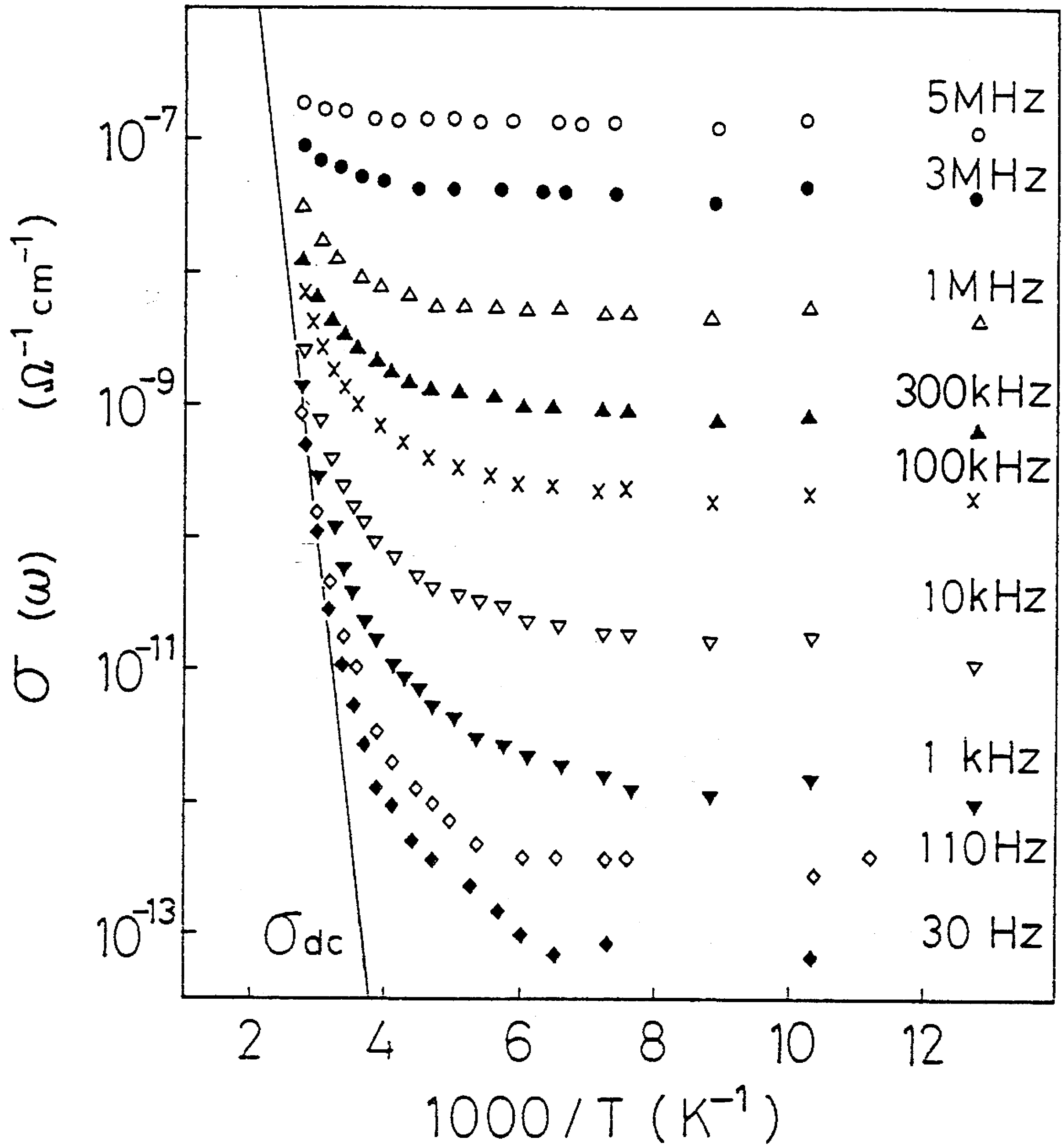


Fig.26 Temperature dependence of frequency-dependent conductivity $\sigma(\omega)$ at various frequencies and dc conductivity σ_{dc} in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$.

領域では $\sigma(\omega) \gg \sigma_{dc}$ となるため σ_{dc} を無視し，$\sigma_{ac}(\omega) = \sigma(\omega)$ とした。このようにして得た交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の室温における値を，Fig. 27に銀添加量の異なるいくつかの試料について周波数の関数として示す。100 kHz 以下の周波数領域において交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ は角周波数 ω のべき乗で表わされる（式(2)参照のこと）。この周波数領域において銀無添加試料の交流導電率は周波数に対してほぼ線形に依存する。一方，銀を添加した試料では交流導電率の周波数依存性は大きく変化する。銀を 0.025 at% 添加した場合，交流導電率は $\omega^{0.7}$ に比例する。それ以上銀を添加しても周波数依存性はほとんど変化せず，交流導電率の値のみが単調に増加している。300 kHz 以上の周波数領域では交流導電率は次第に $\omega^{2.0}$ に比例するようになり，2乗依存性が現われてくる。この点に関しては 4.2.3 で詳細に述べる。

次に交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の温度依存性について述べる。Fig. 28 は銀無添加試料の交流導電率の周波数依存性を温度をパラメーターとして示したものである。300 K 以上では $\sigma(\omega) \approx \sigma_{dc}$ となり，$\sigma_{ac}(\omega)$ の値を評価することはできなかった。なお，銀無添加試料では交流導電率の温度依存性が小さいため，1～100 kHz の周波数に対する交流導電率を示してある。90 K 付近の温度では交流導電率の周波数依存性を示す指数 s は 1.0 であり，室温では若干減少して約 0.94 になる。

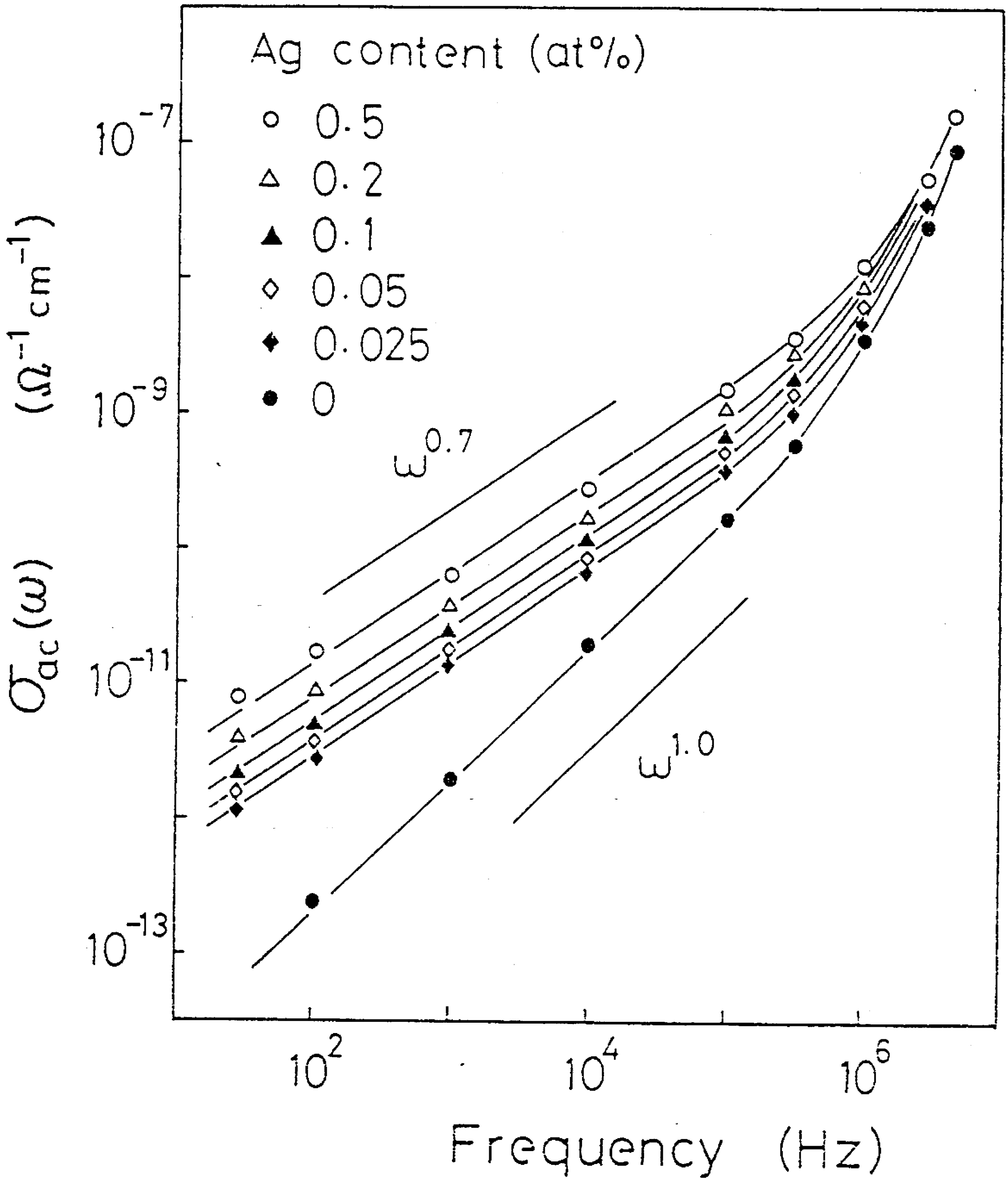


Fig.27 Frequency dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_x$ at room temperature.

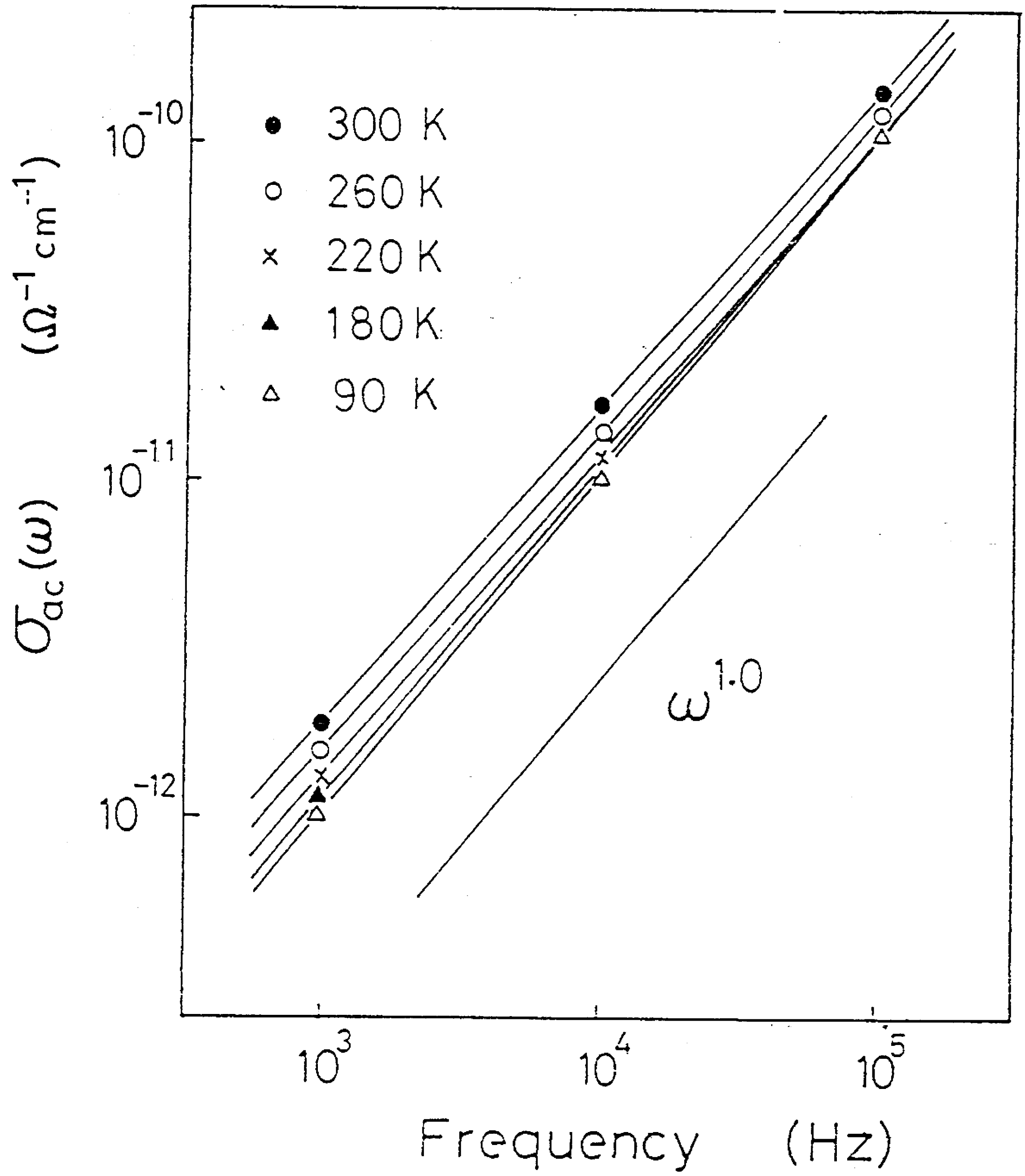


Fig.28 Frequency dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}$ at various temperatures.

銀を0.5at%添加した試料の交流導電率についての同様の結果をFig.29に示す。この場合は350Kより低い温度では$\sigma(\omega)$とσ_{dc}の差が有意であるため，$\sigma_{ac}(\omega)$の値を評価することができる。この試料においても銀無添加試料と同様に90K付近では交流導電率は周波数に対してほぼ線形に依存している。しかしながら，温度が上昇すると指数sは大きく減少し，350Kでsは0.5程度になる。この傾向はすべての銀添加試料で同様に観測される。

指数sの温度依存性をFig.30に示す。図に示したsの値は10kHzにおける交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$の周波数に対する勾配から求めたものである。図には銀無添加試料と銀を0.025及び0.5at%添加した試料について示してある。いずれの試料においても指数sは温度上昇と共に減少する傾向がある。銀添加した試料では特に高温領域で大きく減少しており，銀添加量にはあまり依存していない。なお，使用した試料のガラス転移温度及び比誘電率の測定結果をTable 3に示す。

Table 3 The values of glass transition temperature T_g and dielectric constant ε in $As_{40}Se_{60}Ag_x$.

x	T_g [K]	ε
0	457	12.4
0.025	455	14.5
0.05	450	13.4
0.1	448	12.4
0.2	446	13.1
0.5	443	17.0

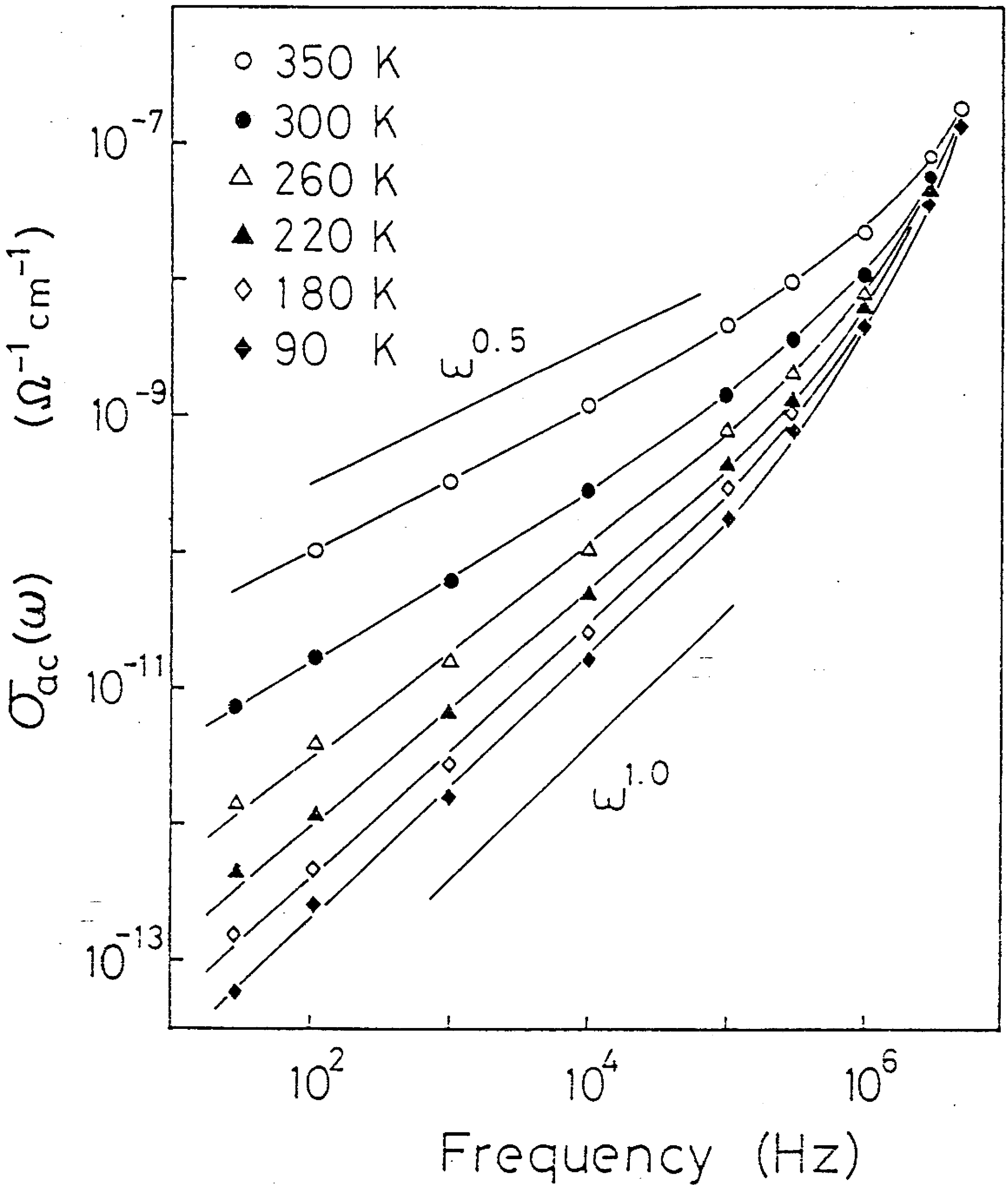


Fig.29 Frequency dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$ at various temperatures.

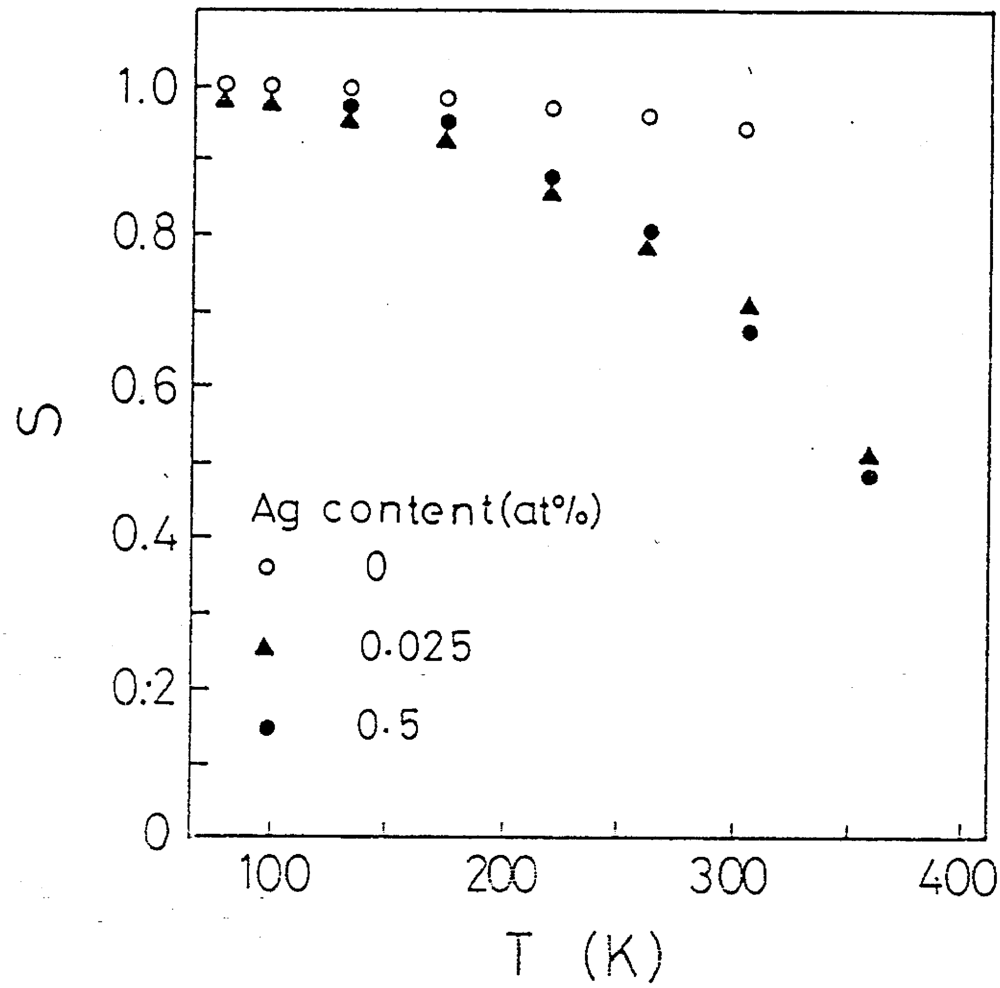


Fig.30 Temperature dependence of the exponent s in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_x$ at 10^4 Hz.

4.2.3 交流導電率のω^2依存性

4.2.2で述べたように300 KHz以上の周波数領域では指数sは増加して2.0に近づく傾向がある。この2乗特性が試料固有の性質であるのか，あるいは電極や試料形状の影響によるものであるのか，現在の所確認されていない。

Kitao[27]は非晶質As_2Se_3についてブリッジ法により約250 MHzまで交流導電率の測定を行ない，2乗特性を観測している。そして試料形状（d/S，d；試料の厚さ，S；電極の面積）を変えても測定結果に影響がないことを報告している。また，Lakatosら[10]によって非晶質Se，As_2Se_3などについて50 MHzまで測定が行なわれているが2乗特性は観測されていない。Le Cleac'h[13]はブリッジ法と共振器による測定を非晶質As_2Se_3について行なっている。ブリッジ法を用いた場合，1〜100 MHzにおいて2乗特性が現われ，試料形状にも依存した。しかし，共振器を用いた場合，300〜1000 MHzにおいて交流導電率はωに比例することを報告している。このように測定者によって2乗特性の現われ方は異なっているが，共振器による測定では2乗依存性が現われず，交流導電率はωに比例している。そしてブリッジ法による測定では電極の蒸着条件などの測定用試料の作製条件にも問題がある可能性がある。

Fig. 31は銀を0.2 at%添加した2つの試料についての室温における交流導電率の測定結果を示す。2つの試料の形状(d/S)は(a) $6.40 \times 10^{-2}\ cm^{-1}$，(b) $7.11 \times 10^{-2}\ cm^{-1}$でほぼ等しい。しかしながら，(a)の試料では100 kHz付近から2乗特性が現われるが，(b)の試料では3 MHz付近でようやく現われ始める。2つの試料は同じインゴットから作製したが電極として金を同時に蒸着したわけではない。このため，電極部あるいはリード線やリード線と電極との接触部などが2乗特性に影響していると思われる。また，Fig. 14に示した試料ホルダーを変えた場合にも2乗特性の現われ方が異なってくることが認められた。

以上の実験結果から，ここではリード線やリード線と電極との接着部，あるいは電極と試料の接触部が主に交流導電率の測定結果に影響を及ぼすと仮定する。この仮定の下ではその等価回路はFig. 32のようになる[45]。図でR_pは試料と電極部の抵抗であり，C_pはその容量である。またR_L及びC_Lはリード線やリード線と電極との接着部を含む抵抗及び容量を示す。

試料と電極部の等価回路はWey[76]によって議論されており，これをFig. 33に示す。ここでFig. 33 (c)の等価回路はFig. 32 (b)のC_p，R_pに相当する。Fig. 33 (b)でC_E，R_Eは試料と電極との接触部の容量，抵抗を表わし，C_S，R_Sは試料本来の容量，抵抗を表わしてい

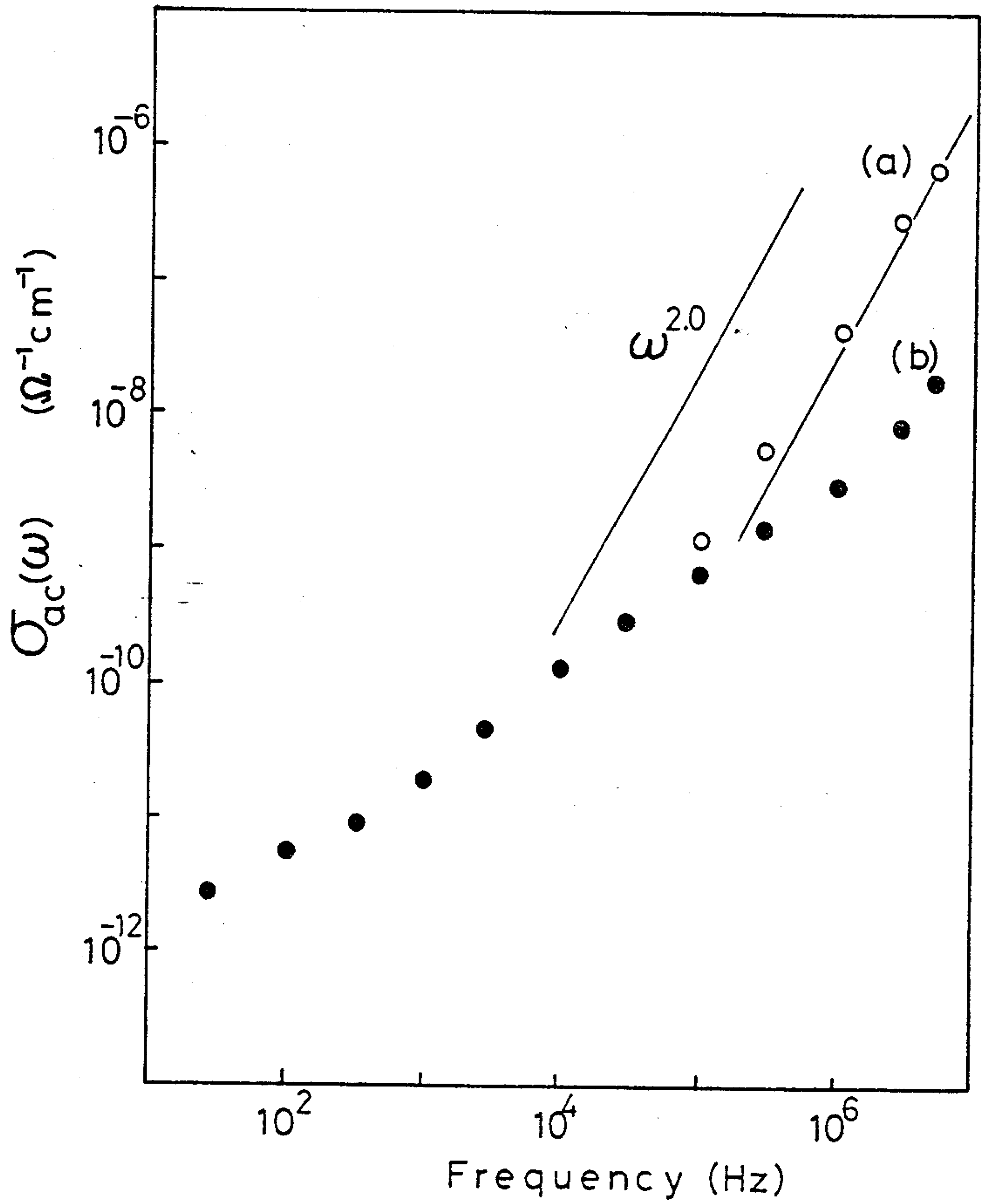


Fig.31 Frequency dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ of two samples(a and b) of glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.2}$ (see the text).

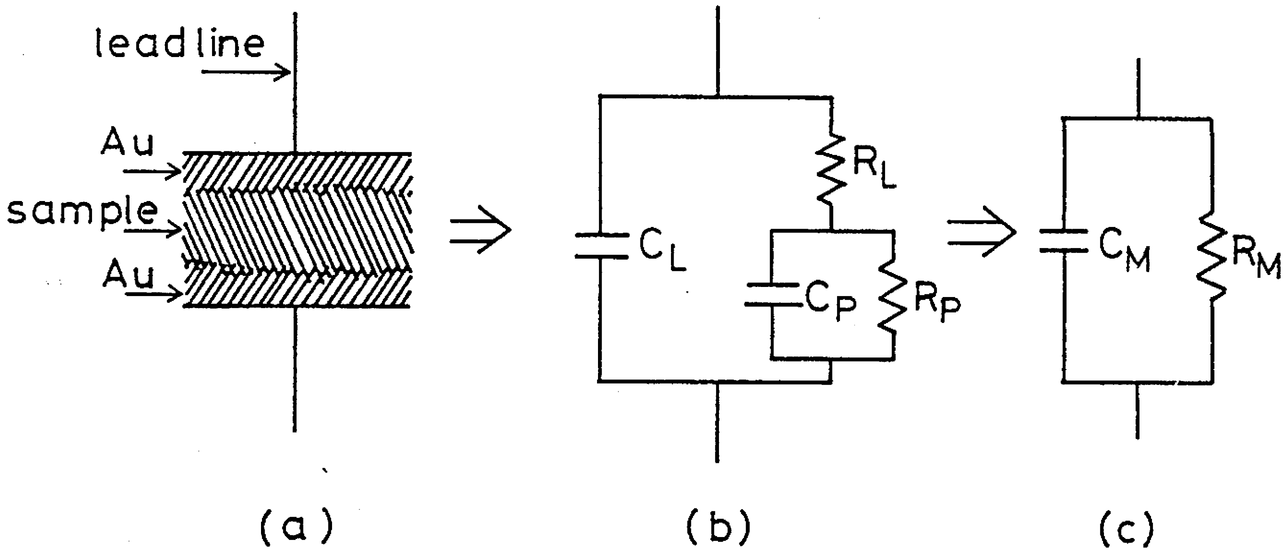


Fig.32 Equivalent circuit used for the analysis.

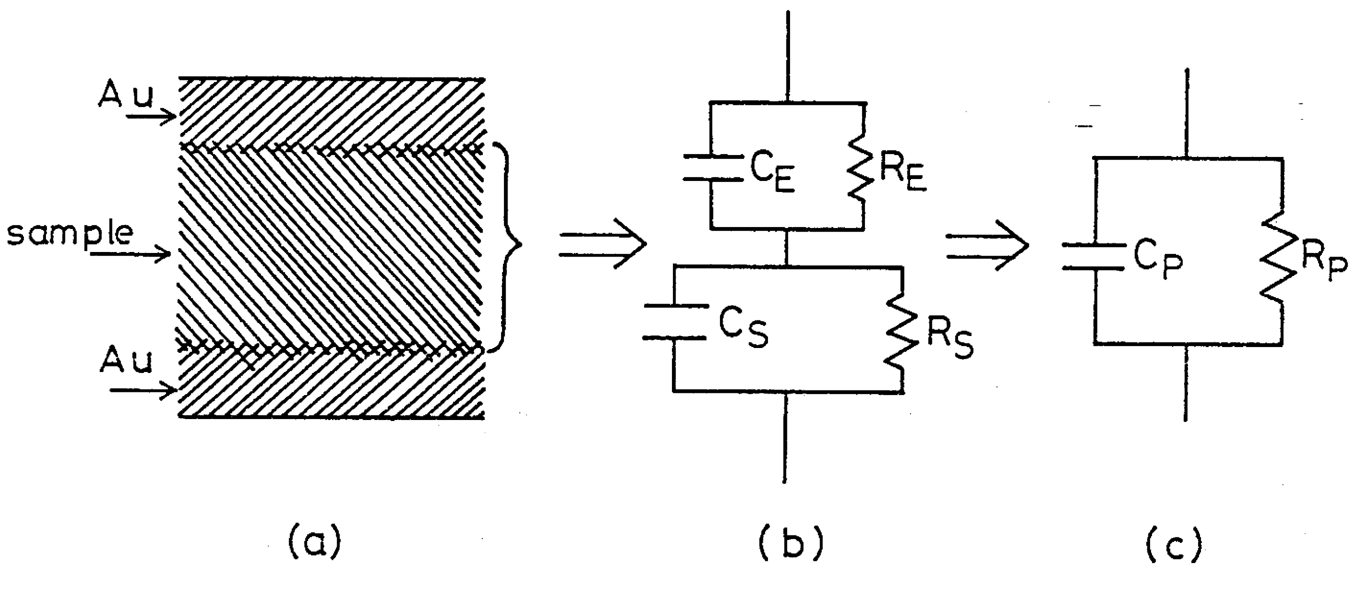


Fig.33 Equivalent circuit of electrode and sample .

る。Fig. 33 (c) の C_p, R_p は，電極の厚さが試料の厚さに比べ薄いため $C_E \gg C_S$, $R_E \ll R_S$ であると考えられ，

$$C_p \approx C_S, \quad R_p \approx R_S \qquad \cdots (41)$$

で近似される。よって接触部の C_E, R_E が交流導電率に及ぼす影響は無視してもよく，C_p, R_p は試料本来の容量，抵抗とみなすことができる。ただし，これはバルク状試料について言えることで薄膜などの場合は C_E, R_E を考慮しなければならない。

Fig. 32 (b) の等価回路により (c) の交流導電率の測定で得られる C_M, R_M は C_L, R_L, C_p, R_p を用いて

$$C_M = C_L + \frac{\{R_p/(R_L + R_p)\}^2 C_p}{1 + \omega^2 \tau_c^2} \qquad \cdots (42)$$

$$R_M = R_L + \frac{R_p}{1 + \omega^2 \tau_R^2} \qquad \cdots (43)$$

$$\tau_c^2 = C_p^2 R_p^2 R_L^2 / (R_L + R_p)^2 \qquad \cdots (44)$$

$$\tau_R^2 = C_p^2 R_p^2 R_L / (R_L + R_p) \qquad \cdots (45)$$

で表わされる[45]。$R_p \gg R_L$ であるから，式 (44) 及び (45) は

$$\tau_c^2 = C_p^2 R_L^2 \qquad \cdots (46)$$

$$\tau_R^2 = C_p^2 R_p R_L \qquad \cdots (47)$$

となる。$\omega = 2\pi \times 10^6$ rad/sec では測定に用いた試料の場合，$C_P \approx 10$ pF，$R_P \approx 10^8\ \Omega$，$R_L \approx 100\ \Omega$ とすると，$1/C_P^2 R_L R_P < \omega^2 < 1/C_P^2 R_L^2$ であるから式(42)及び(45)は

$$C_M = C_L + C_P \qquad \cdots (48)$$

$$R_M = 1/\omega^2 C_P^2 R_L \qquad \cdots (49)$$

に近似される。式(49)を導電率 σ_M に書き変えると

$$\sigma_M = \frac{d}{S}\frac{1}{R_M} = \frac{d}{S} C_P^2 R_L \omega^2 \qquad \cdots (50)$$

となる。ただし，d は試料の厚さであり，S は電極の面積である。式(50)で表わされる導電率 σ_M は 2 乗特性が現われる周波数領域で測定により得られる交流導電率の値と考えられ，試料形状（d/S）に依存し R_L に比例する。

ところで C_L, C_P, R_L の値が未知であるため，式(50)を用いて測定結果を解析することはできない。そこで Fig. 32 (b) に示す等価回路において抵抗 R_L の部分に外部抵抗 R を直列に接続する。すなわち，R_L を R_L'（$= R_L + R$）とする。ここで R_L は外部抵抗 R を接続する前のリード線とその接着部本来の抵抗を示す。すると式(50)は

$$\sigma_M' = \frac{d}{S} C_P^2 R_L' \omega^2 \qquad \cdots (51)$$

となり，試料の比誘電率 ε を用いると

$$\sigma_M' = \frac{S}{d}(\varepsilon\varepsilon_0)^2 R_L' \omega^2 \qquad \cdots (52)$$

となる。ただし，ε_0 は真空の誘電率である。外部抵抗Rとしては通常市販されている抵抗を用いた。5MHz程度の周波数では抵抗値の周波数依存性は無視できると考えられるからである。

このようにして交流導電率の測定に現われる2乗特性から，式(48)及び(52)を用い，外部抵抗Rの値を変えて R_L，C_p，C_L の評価を試みた。

Fig. 34の曲線Cは銀無添加 $As_{40}Se_{60}$ についての室温における交流導電率の測定結果である。図中の曲線A及びBは外部抵抗Rの値を1983 Ω及び50.71 Ωにとり，試料に直列に接続した場合の測定結果である。式(51)を用いて測定結果A及びBから，$R_L = 8.4\ \Omega$，$C_p = 105.3\ pF$ が得られる。同様にしてFig. 35に銀を0.5 at%添加した試料についての交流導電率の測定結果を示す。この場合，外部抵抗Rは A；4985 Ω，B；474.0 Ω である。そして測定結果から，$R_L = 218.6\ \Omega$，$C_p = 109.8\ pF$ が得られる。さらにこれらの得られた値を用いて式(50)により σ_M を求めた結果がFig. 34及びFig. 35に太い実線で示されている。計算により求めた σ_M の値が測定値の2乗依存性とよく一致していることがわかる。また，銀無添加及び銀0.5 at%添加した試料で，比誘電率は11.9及び

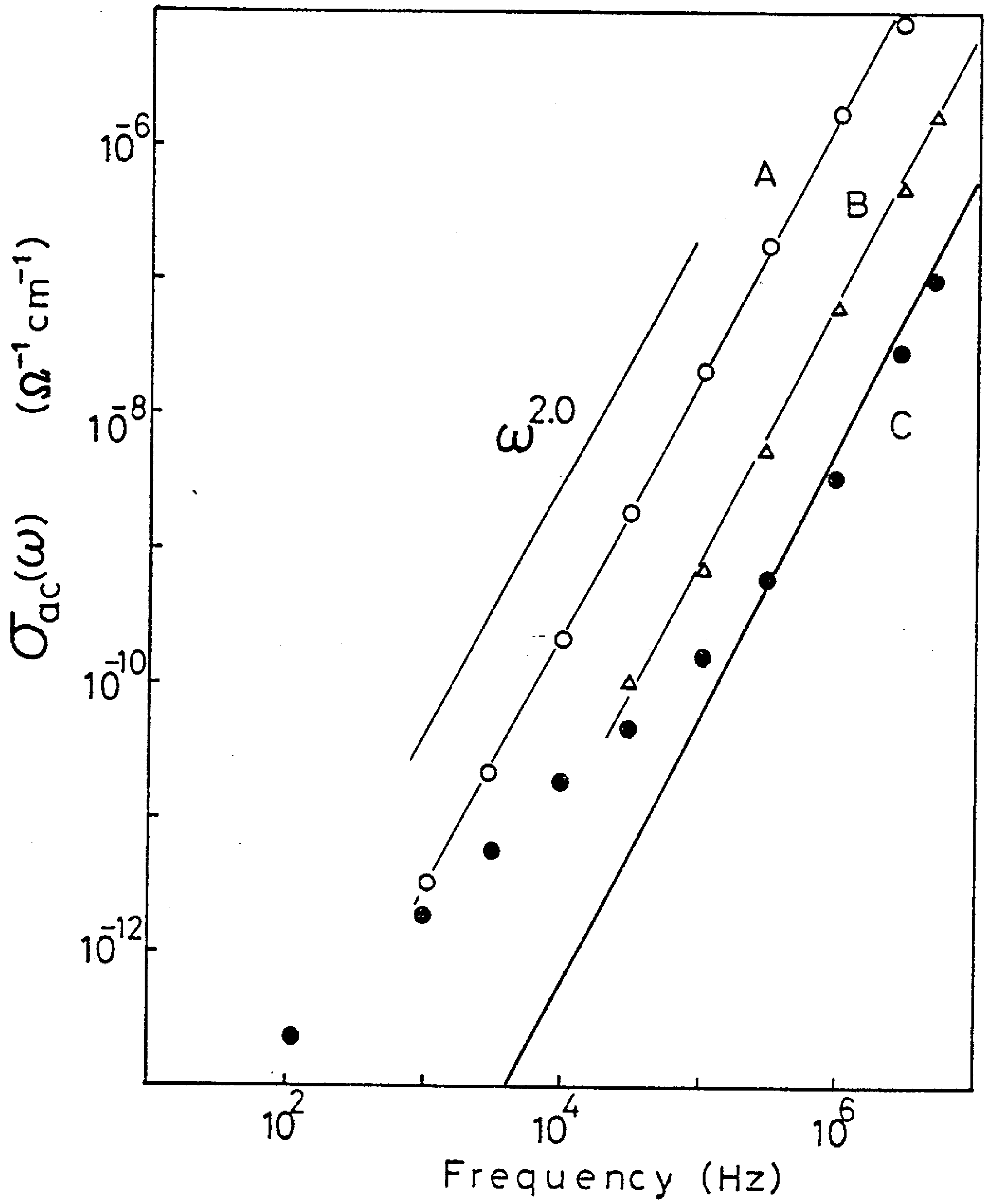


Fig.34 Frequency dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}$ with changing the value of R_L as shown in Fig.32 (b).

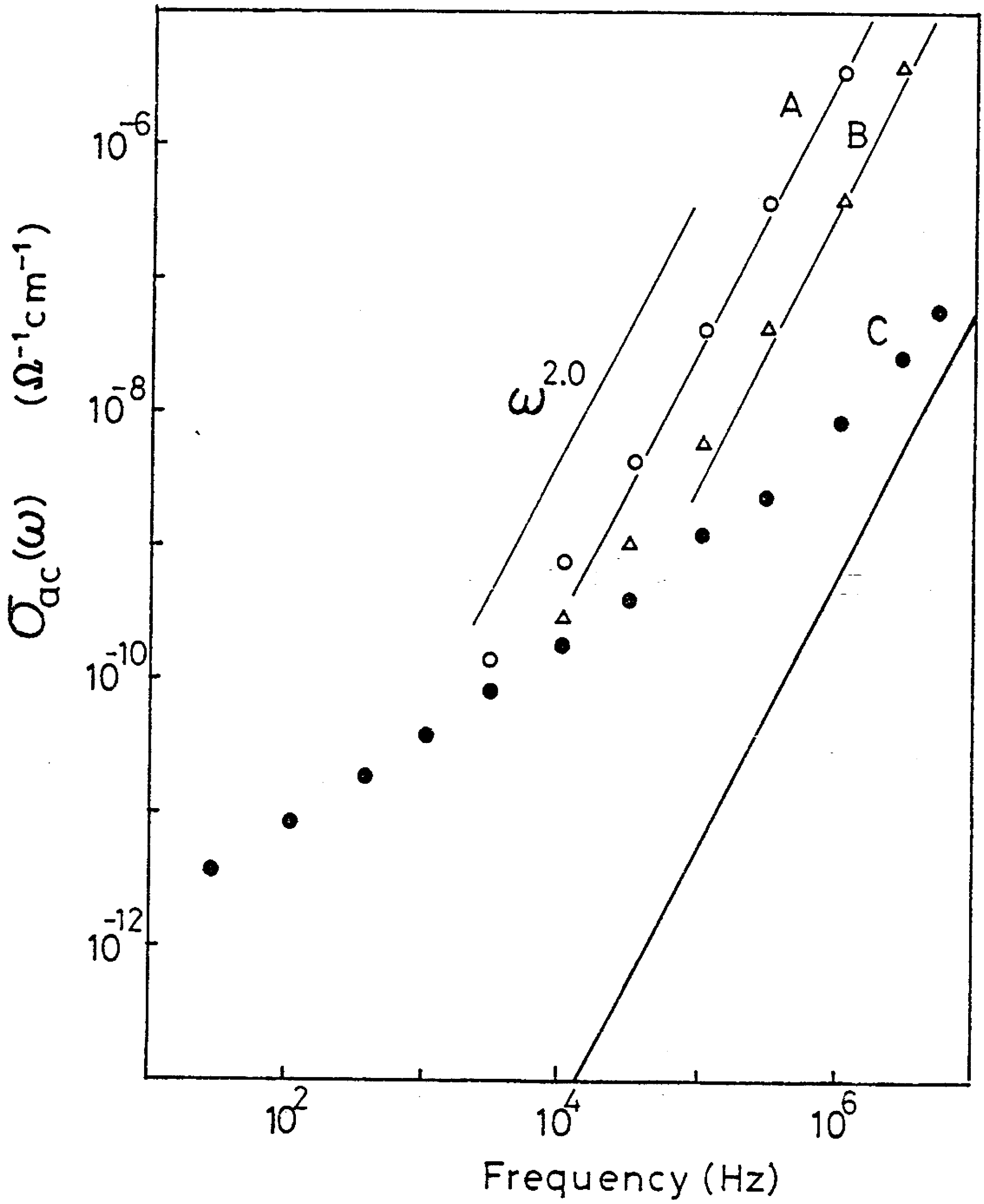


Fig.35 Frequency dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$ with changing the value of R_L as shown in Fig.32(b).

12.4でほぼ等しく、C_Lの値はTable 3と式(48)から$0.5\varepsilon_0$および$4.6\varepsilon_0$であった。

このようにして測定された2乗特性はリード線やリード線と電極との接着部の抵抗や容量の存在を仮定すると容易に説明できる。したがって2乗特性は試料本来の性質ではない可能性が高いと考えられる。

第5章 考察

5.1節 交流導電率についてのElliottの式の吟味

2.4節で述べたようにElliottはcorrelated barrier hopping (CBH) モデルに基づき，近似$W_\omega/W_M \ll 1$を仮定して交流導電率の式(27)，(29)及び(33)，(34)を導いた。しかしながら，約200K以上の高温域では交流導電率の計算値と実験値との一致はよくなかった。また，指数sは式(30)に従うと温度上昇に対し減少し，実験結果の傾向と同じであるが，その変化量は実験値に比べ小さかった。そこでこれらの問題点を解決するため，最初にElliottが用いた近似について検討する。

2.3節においてCBHモデルに基づいて交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$と指数sの式を導いた。それらの式をまとめると次のようになる。

交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$の式は

$$\sigma_{ac}(\omega) = \frac{\pi^2 \varepsilon\varepsilon_0 n N_P}{24} \omega r_\omega^4 g(r_\omega) \quad \cdots (53)$$

で与えられる。ここで$g(r_\omega)$はペアの分布関数である。指数sの式は$g(r_\omega)$に依存している。

i) ランダム分布

$$g(r_\omega) = 4\pi N r_\omega^2 \quad \cdots (54)$$

$$s = 1 - \frac{6\pi\varepsilon\varepsilon_0 k}{ne^2} r_\omega T \quad \cdots (55)$$

ii) クーロン相互作用を考慮した分布

$$g(r_\omega) = 4\pi N r_\omega^2 \exp\left(\frac{e^2}{4\pi\varepsilon\varepsilon_0 k T_g r_\omega}\right) \quad \cdots (56)$$

$$s = 1 + \left(\frac{1}{4nT_g} - \frac{6\pi\varepsilon\varepsilon_0 k}{ne^2} r_\omega\right) T \quad \cdots (57)$$

また，ホッピング距離 r_ω は式(28)で与えられているように

$$r_\omega = \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)\left(1 - \frac{W_\omega}{W_M}\right)^{-1} \quad \cdots (58)$$

$$= \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)\left\{1 + \frac{kT}{W_M} \ln(\omega\tau_0)\right\}^{-1} \quad \cdots (59)$$

で表わされる。

ところで2.3節で述べたように，Elliottは交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の式として式(58)で $W_\omega / W_M \ll 1$ を仮定し，式(53)に現われる r_ω^6 を W_ω / W_M で展開し近似している。式(58)による r_ω^6 の式は

$$r_\omega^6 = \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)^6 \left(1 - \frac{W_\omega}{W_M}\right)^{-6} \quad \cdots (60)$$

であるべきだが，Elliottが計算に用いた r_ω^6 の式は式(29)で与えられていて，

$$r_\omega^6 = \left(\frac{ne^2}{\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M}\right)^6 \left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)^\beta \exp\left\{3\left(\frac{kT}{W_M}\right)^2 \ln^2\left(\frac{1}{\omega\tau_0}\right)\right\} \quad \cdots (61)$$

である。式(61)は$W_\omega/W_M \ll 1$のとき成り立つ式であるので，次にW_ω/W_Mの値について検討する。

W_ωは式(23)と条件$\omega\tau=1$より

$$W_\omega = kT\ln(1/\omega\tau_0) \qquad \cdots(62)$$

で与えられる。Classical hoppingモデルから予想される通り，温度が上昇するに従いキャリアが越えることのできる障壁の高さW_ωは高くなる。すなわち，式(62)から分かるようにW_ωは温度Tに比例する。実際にW_ωの数値計算を行なうと，$\omega = 2\pi \times 10^4$ rad/sec，$\tau_0 = 10^{-13}$ sec，T = 200 Kのとき，$W_\omega \approx 0.3$ eVとなる。T = 400 K付近では$W_\omega \approx 0.6$ eVにもなる。

また，W_Mは式(22)から，$r \longrightarrow \infty$のときの障壁の高さを表わしている。W_Mの値はバイポーラロンの場合，荷電欠陥D^-状態にある2個の電子を熱的に伝導帯に励起するエネルギーに等しく，Fig. 11 (b)に示すように$W_M \approx B - W_1 + W_2$となる。カルコゲナイド系非晶質半導体の場合，フェルミ準位がバンドギャップの中央に固定されており，このため直流導電率の活性化エネルギーE_aにより，$W_M \approx 2(B - E_a)$とも表わされる[9]。通常，$B \approx 2E_a$であり，$W_M \approx B$で与えられる。シングルポーラロンの場合，正孔によるホッピングでは$W_M \approx W_1$，電子によるホッピングでは$W_M \approx W_2$で与えられる。したがってW_MはB/2程度か，それ以下の値をとる。カ

ルコゲナイド系非晶質半導体ではバンドギャップBの値は1～2 eVである。このためW_Mの値はバイポーラロンの場合$1.0 \lesssim W_M \lesssim 2.0$，シングルポーラロンの場合$0.5 \lesssim W_M \lesssim 1.0$の範囲またはそれ以下であると考えてよい。

このようにW_ω，W_Mの値を見積もると，W_ω/W_Mの値は温度が上昇するにつれて大きくなり，1に近づく。特にシングルポーラロンの場合には高温で容易に$W_\omega/W_M \ll 1$の近似は成り立たなくなる。よってElliottが仮定$W_\omega/W_M \ll 1$の下で導いた交流導電率及び指数sの式はその温度依存性を議論する際には用いることができない。以上述べたことを次に数値計算により確認する。

交流導電率の式において近似が影響するのはr_ω^6のみである。そこで式(60)，(61)を用いて$r_\omega^6(\pi\varepsilon\varepsilon_0 W_M/ne^2)^6$について数値計算を実行した。バイポーラロンについての計算結果をFig. 36に，またシングルポーラロンについての結果をFig. 37に示す。$\omega = 2\pi \times 10^4$ rad/sec，$\tau_0 = 10^{-13}$ secとし，W_Mをパラメーターにとっている。図中の実線は式(60)に基づく計算値であり，破線は式(61)による計算値である。バイポーラロンの場合，式(60)と(61)との差は小さいが，高温になるにつれて式(60)の値の方が大きくなり，この傾向はW_Mが小さい程顕著である。シングルポーラロンの場合も同様な結果が得られるが，式(60)と(61)との計算値の差はさらに大きくなる。

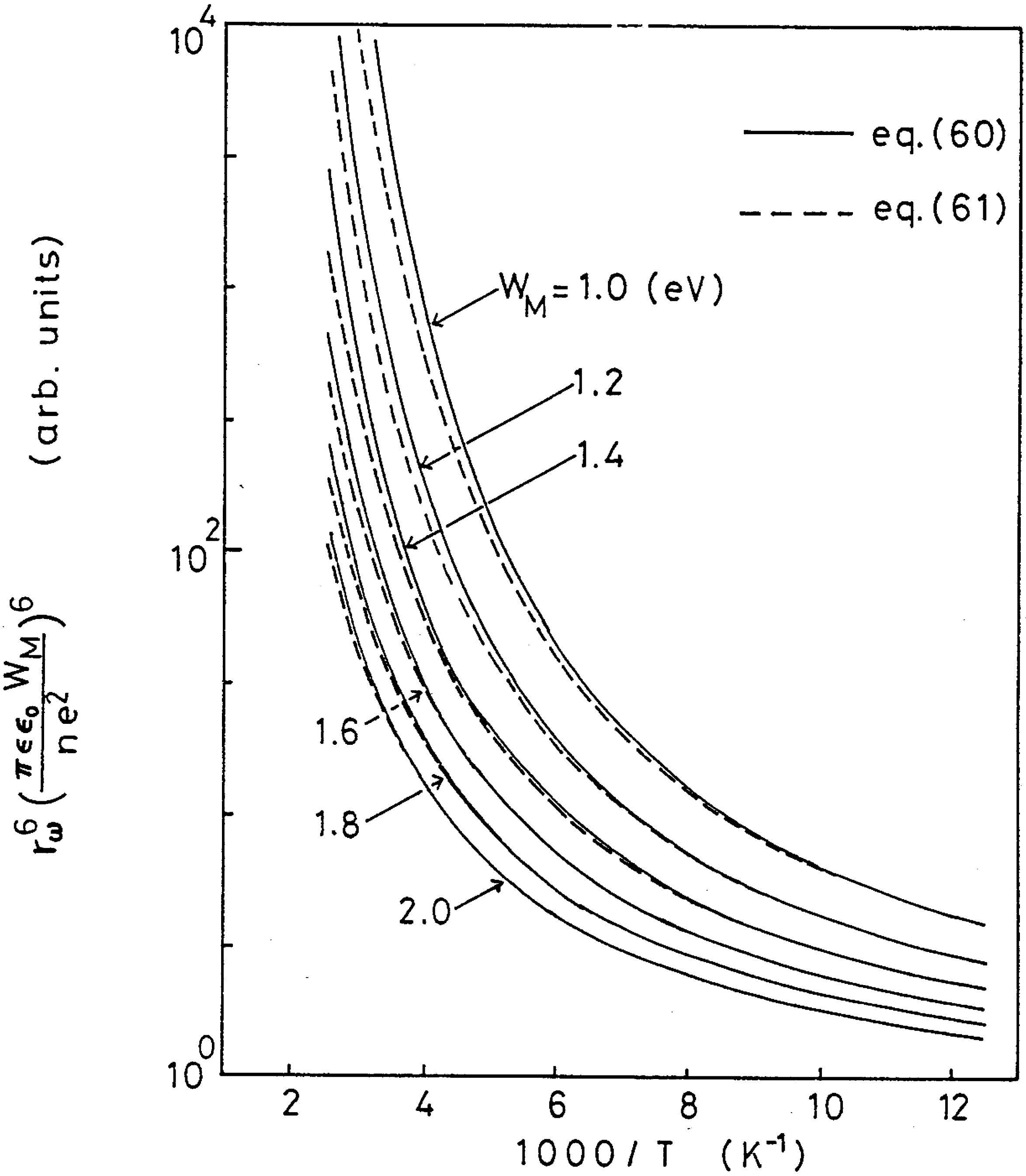


Fig.36 Numerical values of r_ω^6 obtained from eqs.(60) and (61) are shown as a function of inverse temperature in the case of bipolaron hopping.

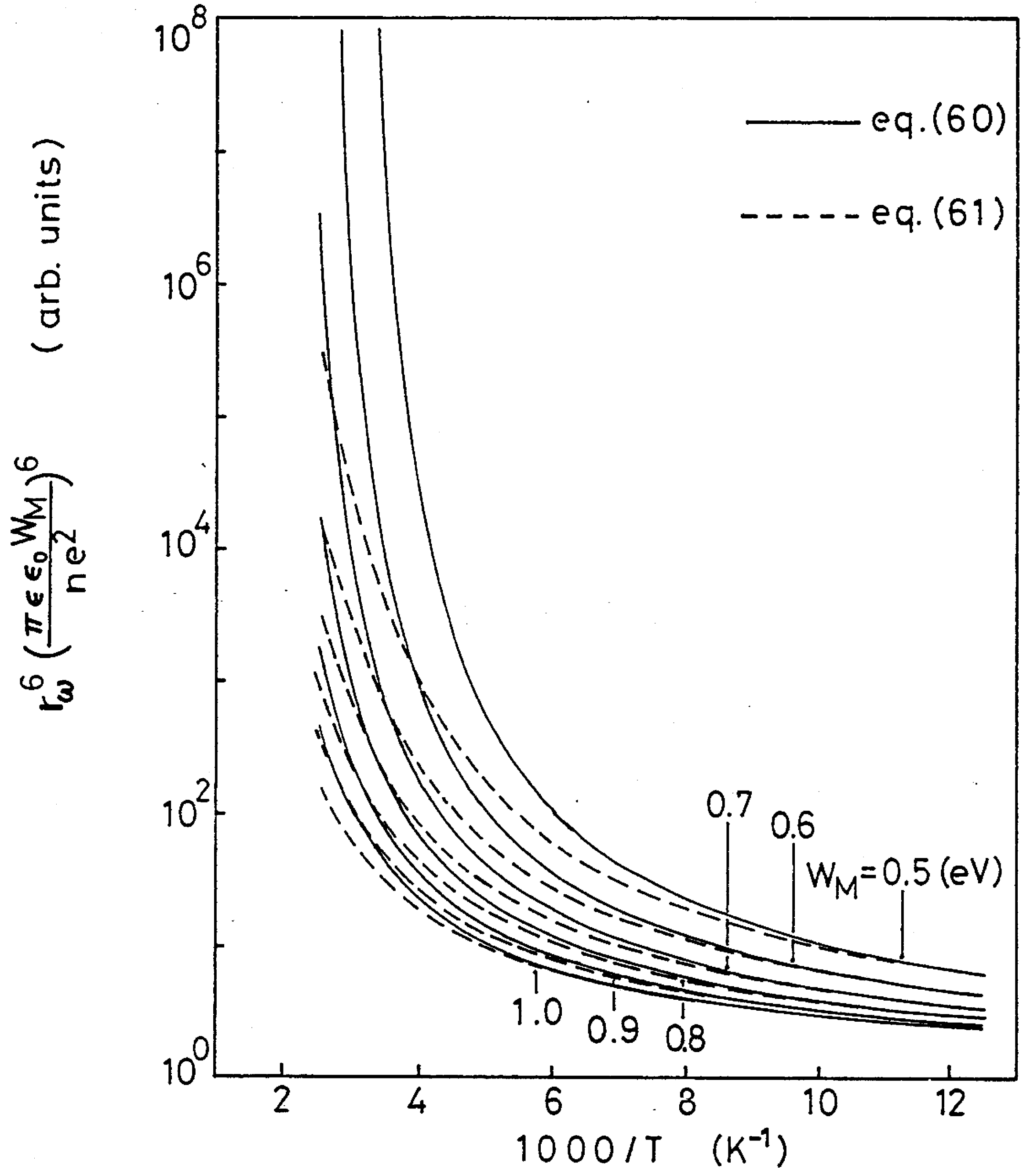


Fig.37 Numerical values of r_ω^6 obtained from eqs.(60) and (61) are shown as a function of inverse temperature in the case of single-polaron hopping.

指数Sについても式(57)と(35)を用いて，バイポーラロン及びシングルポーラロンについて数値計算を実行した。その結果をFig. 38及びFig. 39に示す。Elliottによる式(35)では指数Sは400K付近において高々0.1程度の減少しか示さない。しかしながら，式(57)ではW_Mの値が小さくなると指数Sの非常に大きな変化が期待できる。

このようにElliottによる交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$及び指数Sの式は仮定$W_\omega/W_M \ll 1$を設けなければ，1.2.1で述べたカルコゲナイド系非晶質半導体の交流導電率に関する実験結果を十分に説明できると考えられる。また，第4章で述べた$As_{40}Se_{60}Ag_x$の交流導電率の測定結果をも説明し得ることが期待される。これまでの実験結果の説明にはElliottによる近似式が使われていた。このため交流導電率の温度依存性が高温域でうまく説明されなかったのも当然と考えられる。よって以後の数値計算には式(53)～(60)を用いることにする。

ところで，実験結果を説明する際に次の点に注意しなければならない。

$W_\omega \approx W_M$となる温度域では式(58)から$r_\omega \rightarrow \infty$となることが予想される。交流導電率の式を導く際にはペア近似を用いており，r_ωが$(3/4\pi N)^{\frac{1}{3}}$より大きくなった場合ペア内のホッピングより多重ホッピングが交流伝導において支配的になると考えられる。このため，今ま

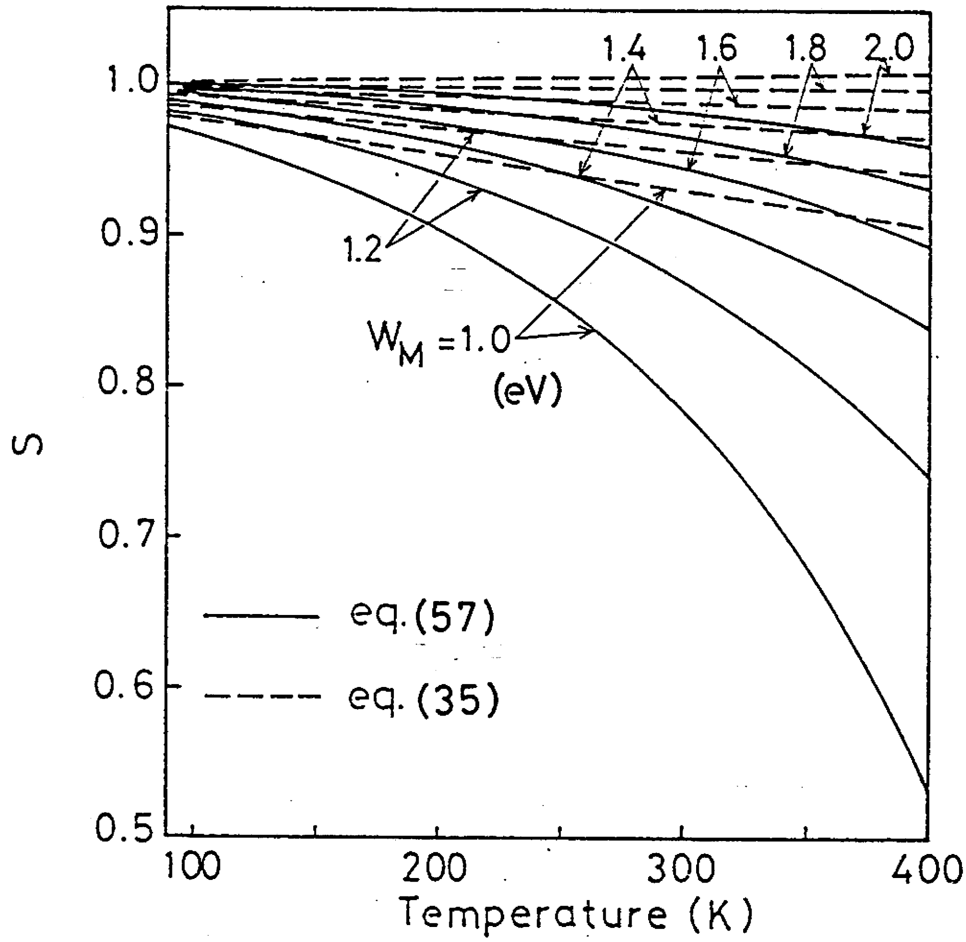


Fig.38 Numerical values of exponent s obtained from eqs.(57) and (35) are shown as a function of temperature in the case of bipolaron hopping.

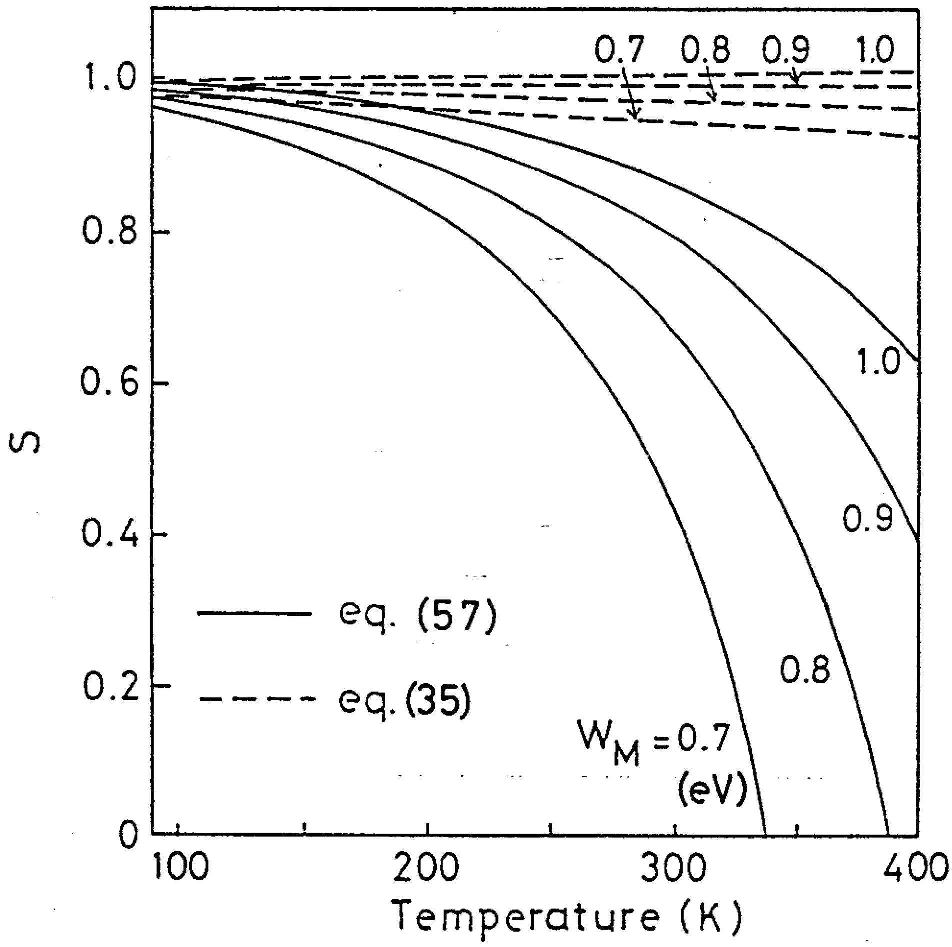


Fig.39 Numerical values of exponent s obtained from eqs.(57) and (35) are shown as a function of temperature in the case of single-polaron hopping.

で述べてきた交流導電率の式は適用できなくなる可能性がある。この点を吟味するため式(59)を用いて r_ω を実際に計算した結果をFig. 40に示す。図中の実線がバイポーラロン，破線がシングルポーラロンの場合である。なお，$\varepsilon = 12$，$\omega = 2\pi \times 10^4$ rad/sec，$\tau_0 = 10^{-13}$ sec にとり，W_M をパラメーターとした。カルコゲナイド系非晶質半導体では局在準位密度Nは高々 10^{19} cm^{-3} であり，このとき局在準位間の平均距離は約30 Å になる。したがって，Fig. 40から分かるように W_M の値が特に小さい場合や温度が高い場合を除いて，$r_\omega < 30$ Å となり，ペア近似は成り立っていると考えてよい。よってこれまで議論してきた交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ 及び指数 s の式はカルコゲナイド系非晶質半導体の交流導電率の測定結果を説明するのに十分適用できると考えられる。

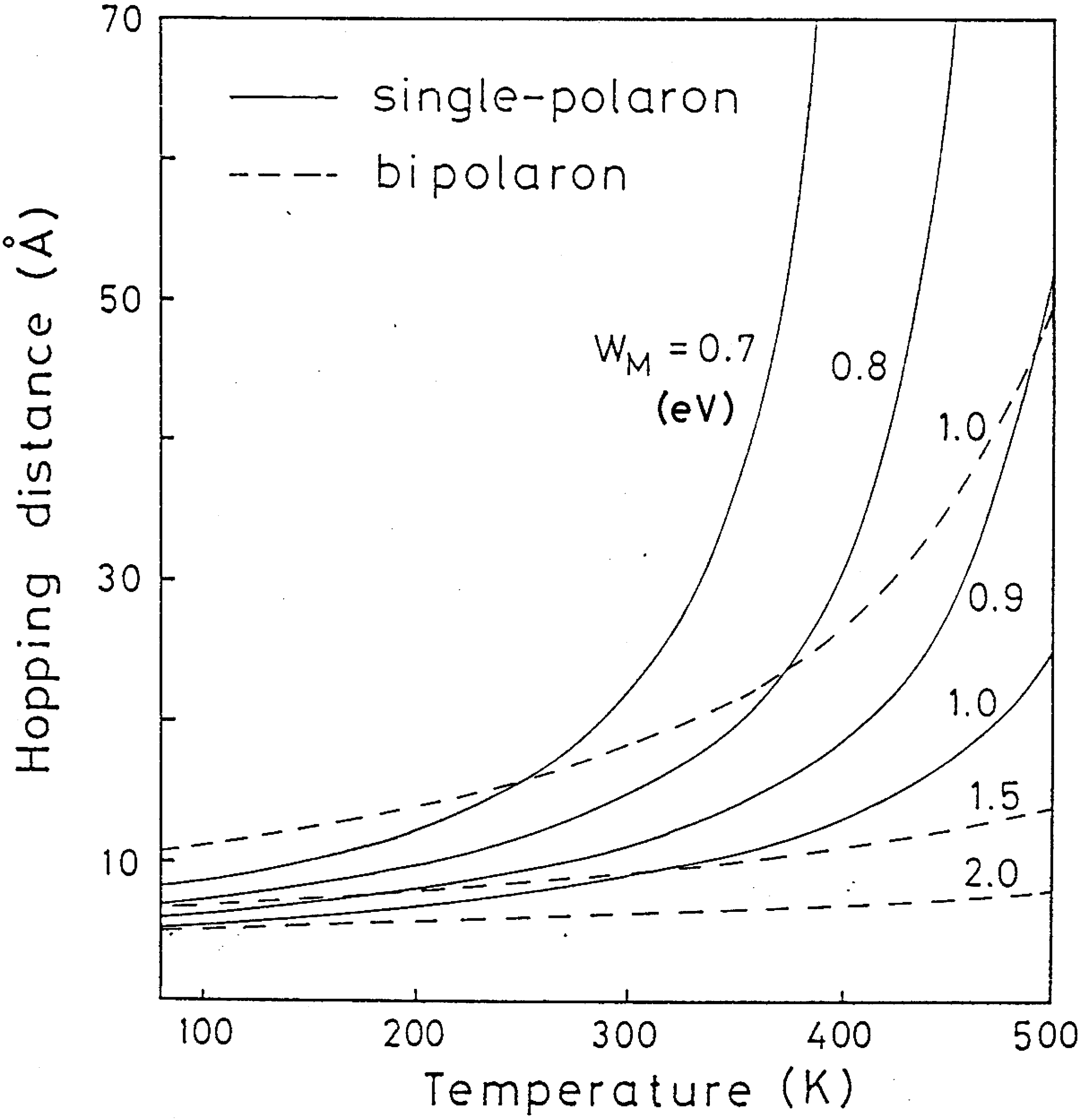


Fig.40 Calculated values of hopping distance r_ω are shown as a function of temperature.

5.2節　非晶質 $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の交流導電率の周波数及び温度依存性

5.1節で述べた交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ 及び指数 s の式(53)～(60)を用いて $As_{40}Se_{60}Ag_x$ の交流導電率の測定結果を解析する。

計算に用いるパラメーターは NN_p, n 及び W_M である。他の変数には実験値を用いる。ガラス転移温度 T_g は示差走査熱量分析により得られる実験値である。比誘電率 ε はブリッジ測定により測定用試料のキャパシタンス成分として得られるが(Table 3 参照のこと), 4.2.3で述べたようにリード線などの容量が含まれている。4.2.3で求めたように試料固有の比誘電率は $As_{40}Se_{60}Ag_x$ ($x=0$～0.5) でほぼ12に等しいことと, 銀添加により比誘電率はあまり変化しないという報告があることから[77], ε の値はすべての試料で12に等しいとした。

最初に銀無添加 $As_{40}Se_{60}$ について述べる。Fig. 41 に周波数 1, 10, 100 kHz における交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の測定結果を温度の逆数に対して示す。200 K 以下の温度域で $\sigma_{ac}(\omega)$ はほとんど温度に依存せず, それ以上の温度で若干増加している。

$As_{40}Se_{60}$ ではフォトルミネッセンス測定などから, フェルミ準位付近の局在準位は荷電欠陥 (D^+, D^-) から成ると考えられている[78]。このため, バイポーラロンによ

る交流伝導が生じていると予想される。そこで $n=2$ とし，W_M の値をバンドギャップの値 1.76 eV[79] として，$\sigma_{ac}(\omega)$ の値を式(53)，(56)，(59) を用いて求めた。その結果をFig. 41 に実線で示す。ここで未定のパラメーターは NN_p のみであって，その値は周波数 1 kHz において 100 K 付近の実験値に計算値が一致するように $4.2\times10^{35}\ cm^{-6}$ と定めた。これらのパラメーターの値を用いると，各周波数において実験値と計算値とのよい一致が測定温度範囲にわたって得られる。荷電欠陥のペア密度 N_p は $N_p=N/2$ と考えられる。従って上述の NN_p の値を用いると，N の値は $9.2\times10^{17}\ cm^{-3}$ となる。これはフォトルミネッセンス測定から得られる荷電欠陥密度 $10^{17}\sim10^{18}\ cm^{-3}$ [78] と一致している。よって従来から提案されている荷電欠陥モデルは交流導電率の測定結果からも裏付けられていると考えられる。

次に銀を添加した試料について述べる。銀を 0.025 at% 添加した試料について，1, 10, 100 kHz の周波数における交流導電率の測定結果を Fig. 42 に温度の逆数に対して示す。Fig. 43 は銀を 0.5 at% 添加した試料についての同様の結果を示す。銀を添加した試料では交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の測定値は 160 K 以下の低温域で温度依存性が小さい。しかしながら，160 K 以上の高温域では $\sigma_{ac}(\omega)$ は著しく増加している。

銀を添加した試料のバンドギャップは銀を添加しな

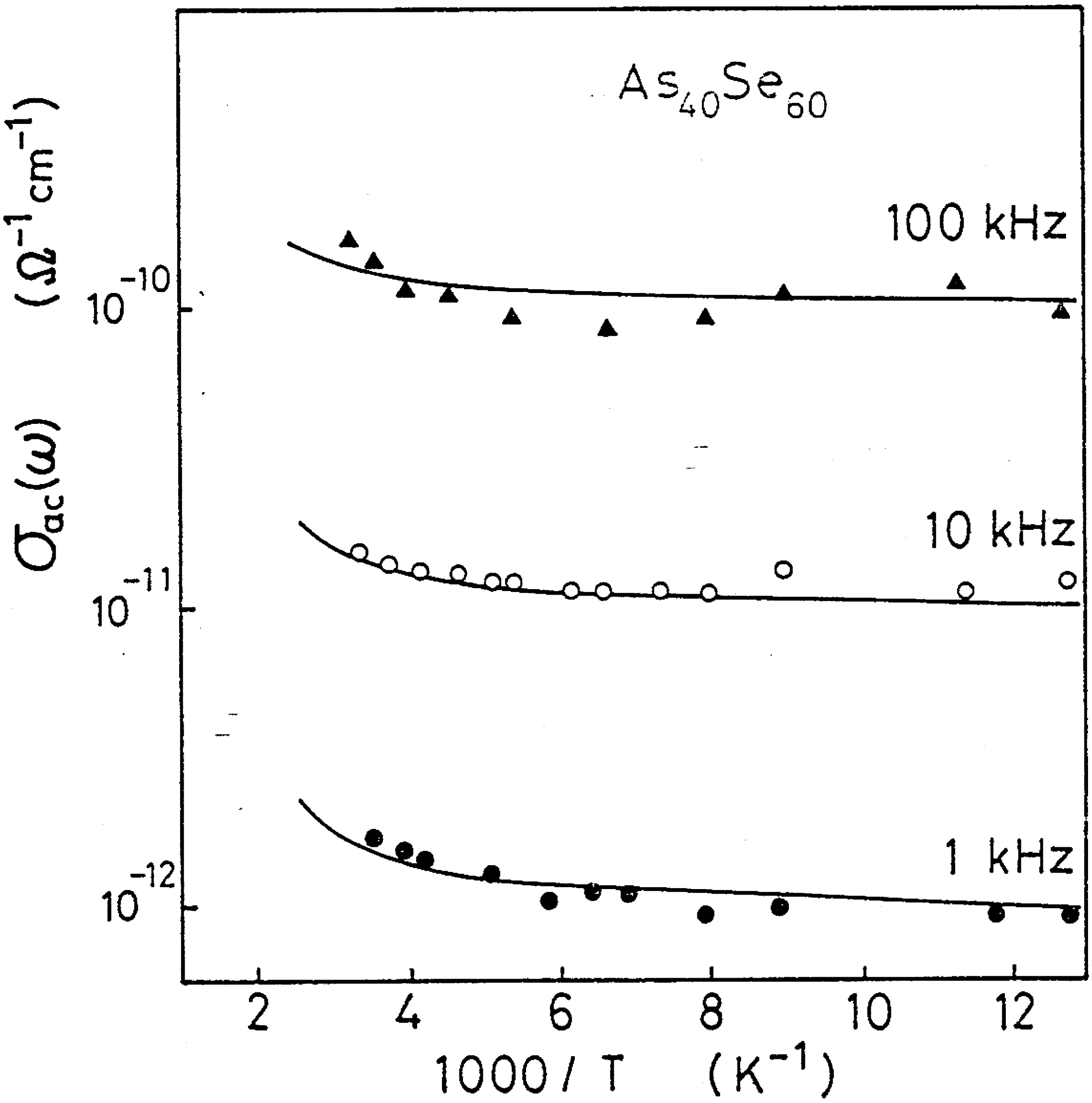


Fig.41 Temperature dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}$. Calculated values of $\sigma_{ac}(\omega)$ from eqs.(53), (56) and (57) are also shown by solid lines.

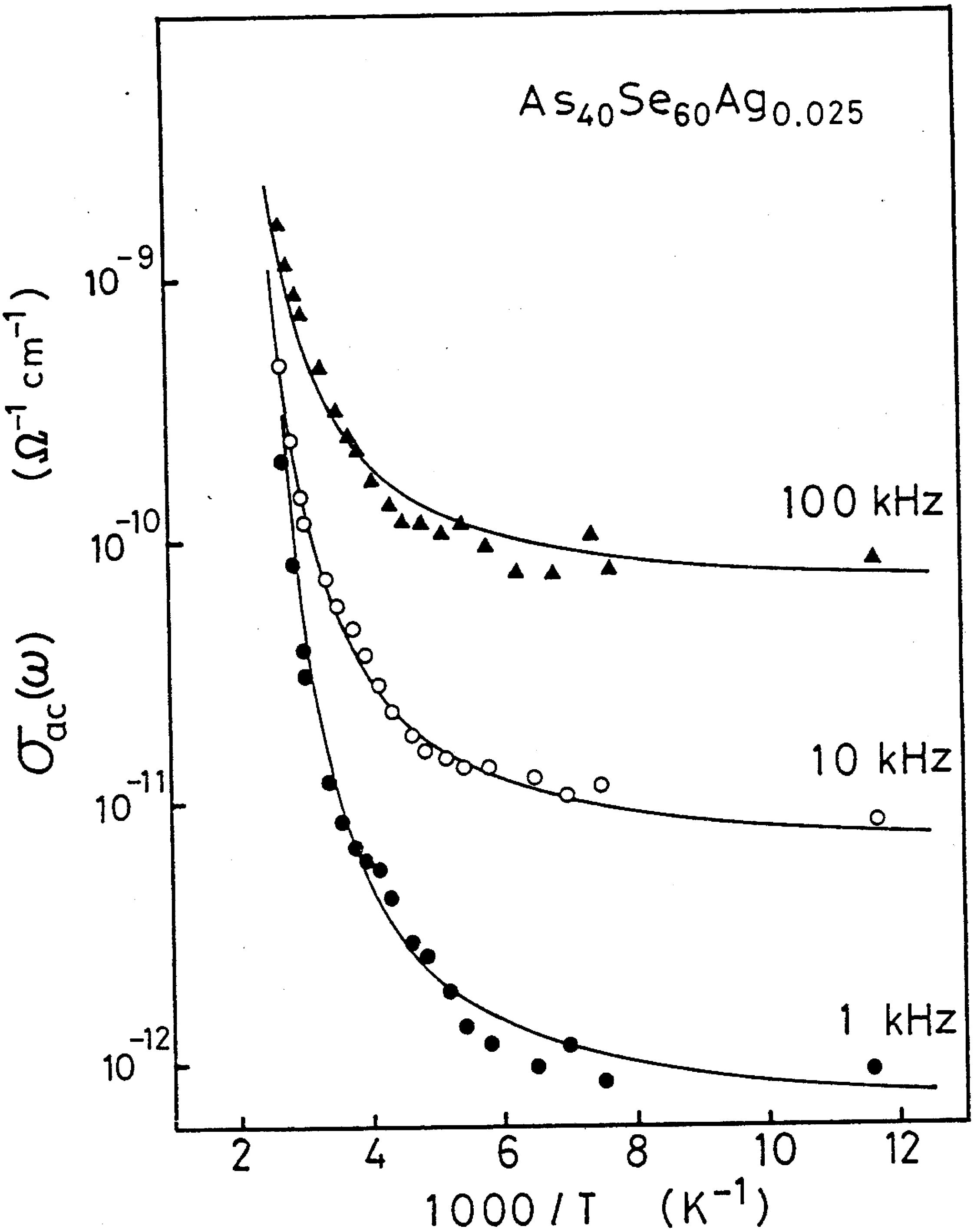


Fig.42 Temperature dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.025}$. Calculated values of $\sigma_{ac}(\omega)$ from eqs.(53), (56) and (57) are also shown by solid lines.

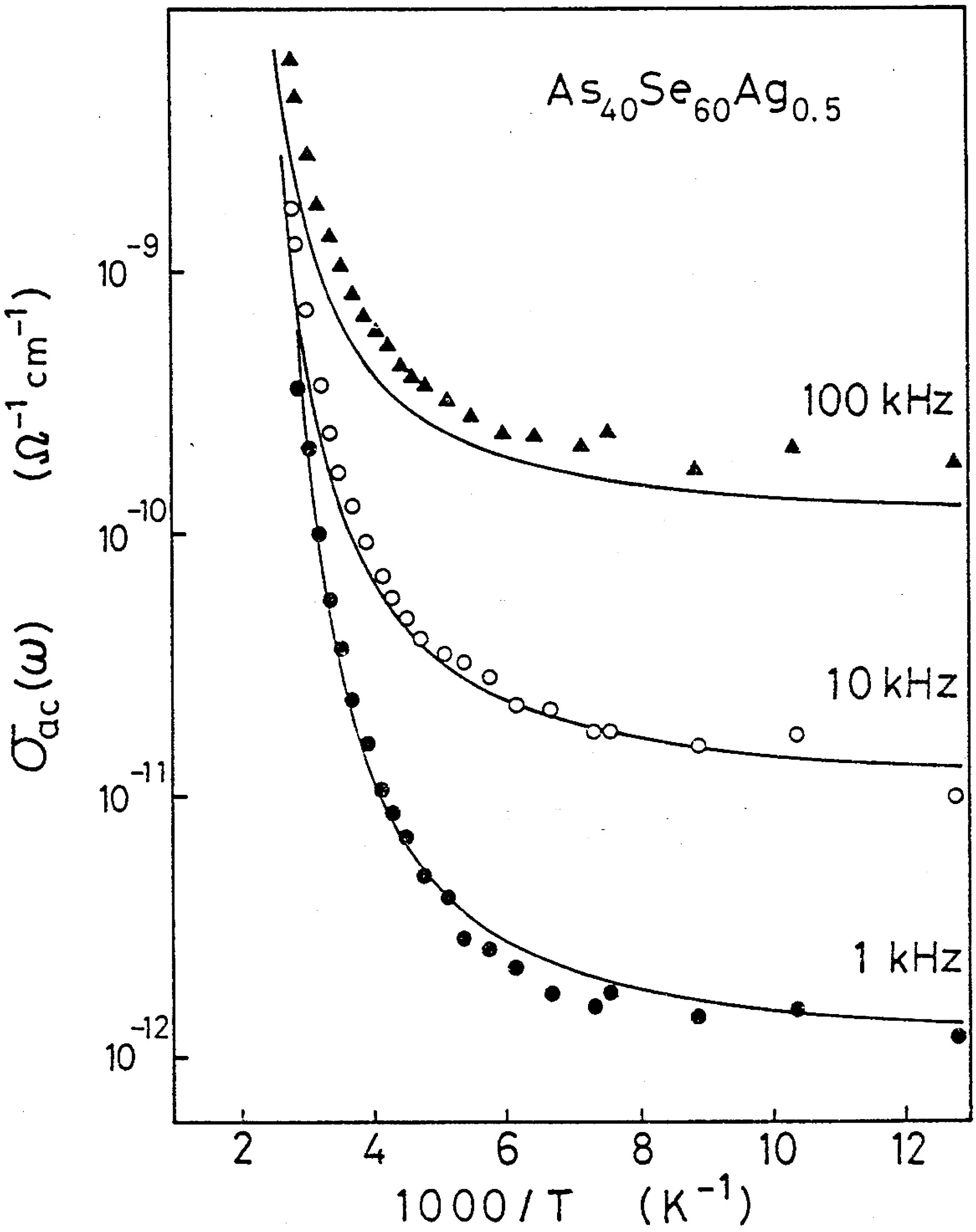


Fig.43 Temperature dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$. Calculated values of $\sigma_{ac}(\omega)$ from eqs. (53), (56) and (57) are also shown by solid lines.

い試料のそれに比べ小さいがその変化量は少なく，0.5 at%の銀添加で0.02 eVの減少しか示さない[79]。このため，銀添加試料においてW_Mの値は小さく見積もっても1.74 eV程度で，5.1節の数値計算結果(Fig. 36参照のこと)から考えて高温域の$\sigma_{ac}(\omega)$の計算値が大きく増加することは期待できない。このため銀を添加した試料ではシングルポーラロンによるホッピングが生じていると仮定する必要がある。

シングルポーラロン・ホッピングが生じていると仮定して式(53)〜(59)を用いて交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$の数値計算を行なった結果をFig. 42及びFig. 43に実線で示す。計算に用いたパラメーターの値は$n=1$とし，NN_pの値は銀無添加試料の場合と同様に定めた。W_Mの値は高温域で計算値が実験値に一致するように定めた。これらのパラメーターの値を用いると測定全温度域，そして各周波数において計算値は実験値とよく一致する。計算に用いたパラメーターの値をTable 4にまとめて示す。W_Mの値はバンドギャップの半分より少し小さい値である。また，交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$の計算に用いたパラメーターの値と同じ値を使って，

Table 4 The values of the parameters used in the calculations of ac conductivity.

Ag content	W_M[eV]	n	NN_p(cm^{-6})
0	1.76	2	4.2×10^{35}
0.025	0.80	1	8.3×10^{35}
0.05	0.80	1	6.7×10^{35}
0.1	0.79	1	9.1×10^{35}
0.2	0.78	1	1.1×10^{36}
0.5	0.76	1	6.1×10^{36}

指数sの数値計算を式(57)を用いて行なった結果をFig. 44に実線で示す。銀無添加試料ではバイポーラロン，銀を添加した試料ではシングルポーラロンによる数値計算結果が実験値とよく一致している。

ところで以上の数値計算にはペアの分布関数として式(56)を用いている。すなわちペアの分布がクーロン相互作用の影響を受けていると仮定した。分布関数にクーロン相互作用のない場合の式(54)を用いたときの交流導電率の数値計算結果を$As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$についてFig. 45に破線で示す。ここでW_Mの値を0.76～1.2 eVにとっている。これらのどのW_Mの値に対しても計算値は実験値に一致しない。したがって銀添加試料ではシングルポーラロン・ホッピングに寄与するペアの分布にクーロン相互作用が影響していると思われる。なお参考のため，図中には実線でクーロン相互作用を考慮した式(56)による，Fig. 43と同様な計算結果を示してある。

これまで提案されたシングルポーラロン・ホッピングではD^0状態が関与し，D^0とD^+，あるいはD^0とD^-の間でホッピングが生じていると考えられいる[73,80]。しかしながら，D^0状態がシングルポーラロン・ホッピングに寄与しているとすると，ペアの分布関数は式(54)となり，銀を添加した試料の交流導電率の測定結果を説明することはできない。

また，D^0状態が銀添加試料に存在する場合，D^0状

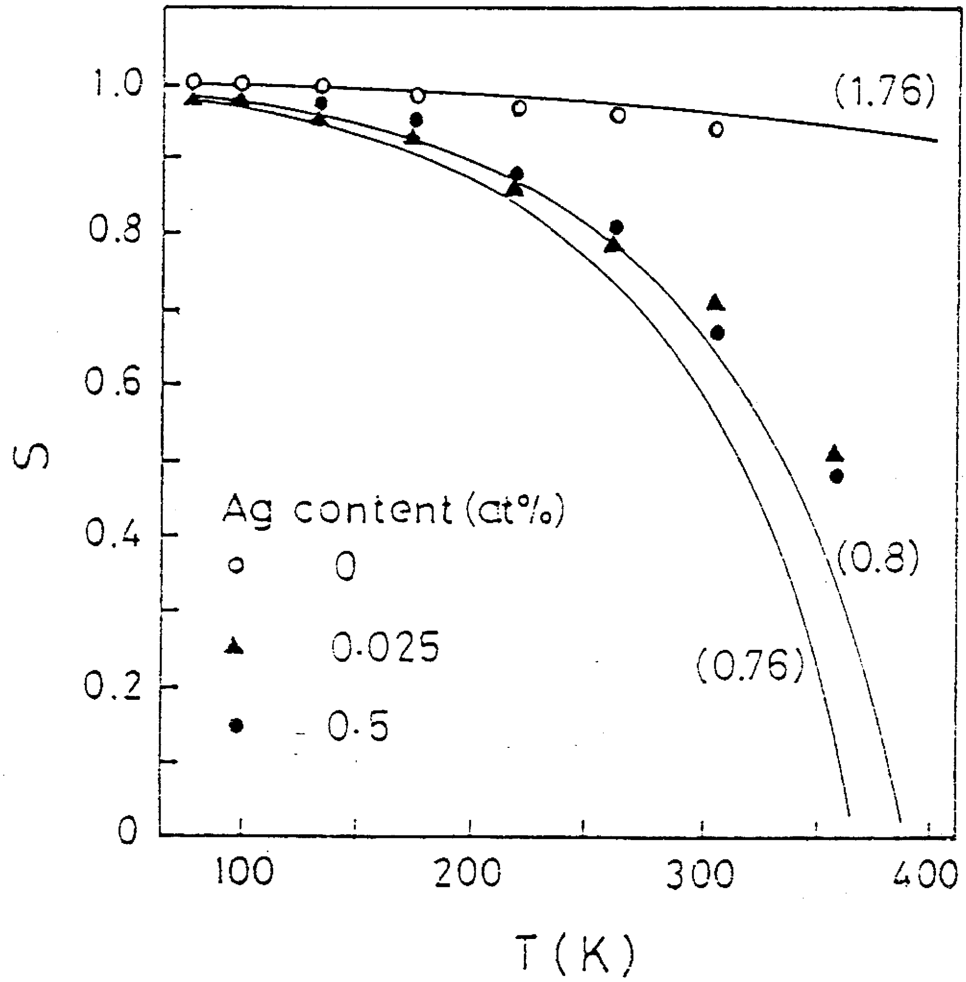


Fig.44 Temperature dependence of exponent s in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_x$ at 10^4 Hz. Calculated values of the exponent s are also shown by solid lines. The values in the parentheses are of the maximum barrier height W_M in eV.

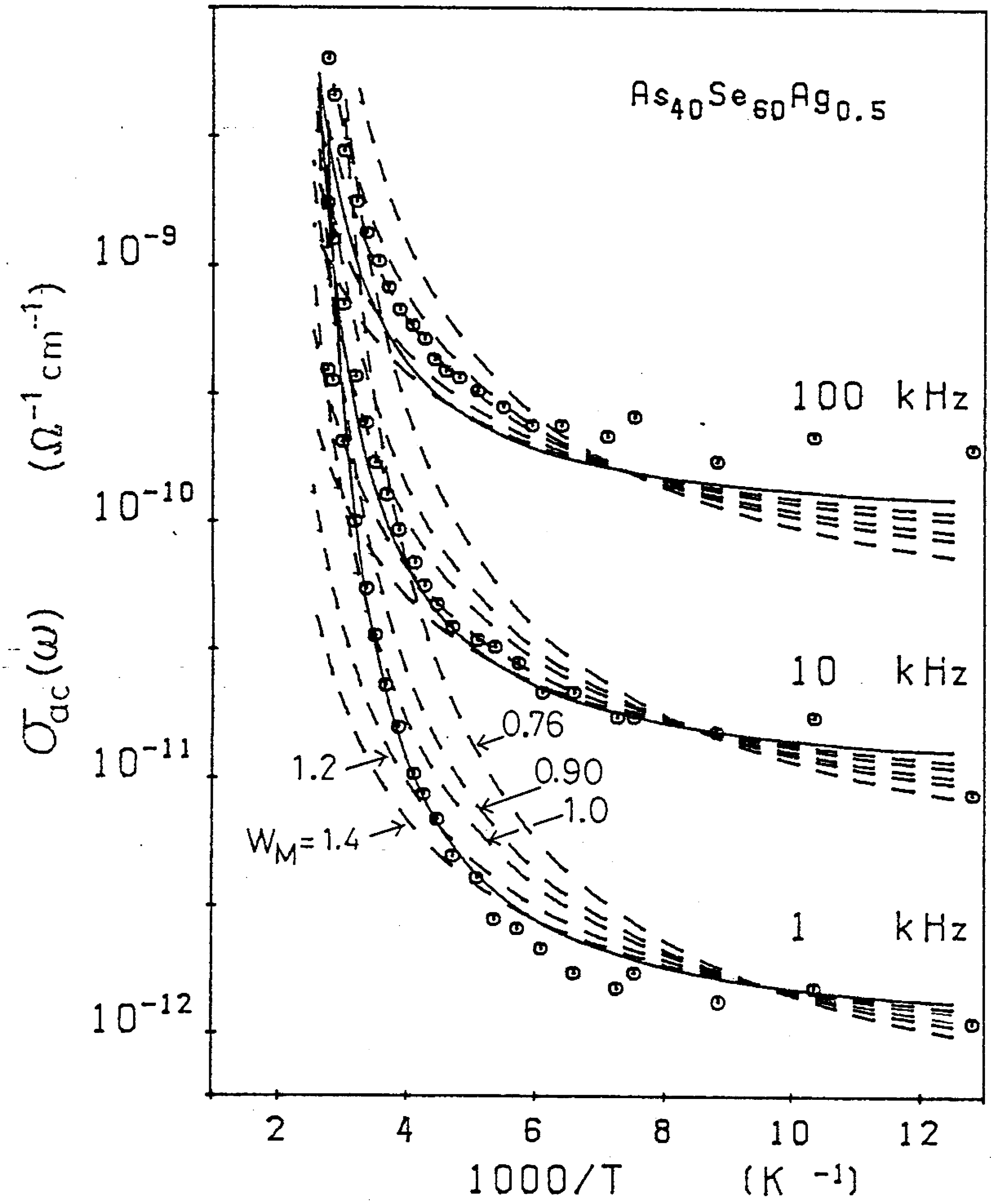


Fig.45 Temperature dependence of ac conductivity $\sigma_{ac}(\omega)$ in glassy $As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$. Numerical values of $\sigma_{ac}(\omega)$ obtained from eq.(54) are shown by broken lines with changing the value of maximum barrier height W_M from 0.76 to 1.40 eV. The solid lines indicate the calculated curves for single-polaron hopping obtained from eq.(56).

態は不対電子を有するのでESR測定によって検出できるはずである。そこでこれを確認するためにESR測定を行なった。用いた装置は日本電子製電子スピン共鳴装置JES−EF1XGである。磁場3200±500 Gauss，磁場変調6.3 Gauss (100 kHz)，掃引時間16 min，応答時間1 sec，信号の増幅度2000，周波数9.15 GHzで室温と100°Cにて測定した。装置の感度は磁場変調100 kHzで1.5×10^{10} spin/Gaussである。光誘起ESR測定によれば[8]，As_2Se_3のESR信号の半値幅は約500 Gaussである。銀添加試料のESR信号もこの程度の半値幅を有すると仮定すると，この装置では約10^{15} spin/Gauss以上のスピン密度を検出できると考えられる。Table 4からD^0状態がシングルポーラロン・ホッピングに寄与する場合，荷電欠陥密度Nが$10^{17}\,cm^{-3}$と仮定するとD^0の密度は$10^{17}\,cm^{-3}$以上となり，十分検出できるはずである。Fig.46及びFig.47は室温及び100°Cにおける$As_{40}Se_{60}Ag_{0.5}$についての測定結果である。g値が2付近には明瞭なESR信号は認められない。図中に見られる小さなピークは同一実験を繰返したとき同一磁場にピークを持たないことからノイズであることを確認した。

　したがって銀を添加した試料ではD^0状態は存在せず，D^0状態以外の局在状態がシングルポーラロン・ホッピングに寄与していると推定される。

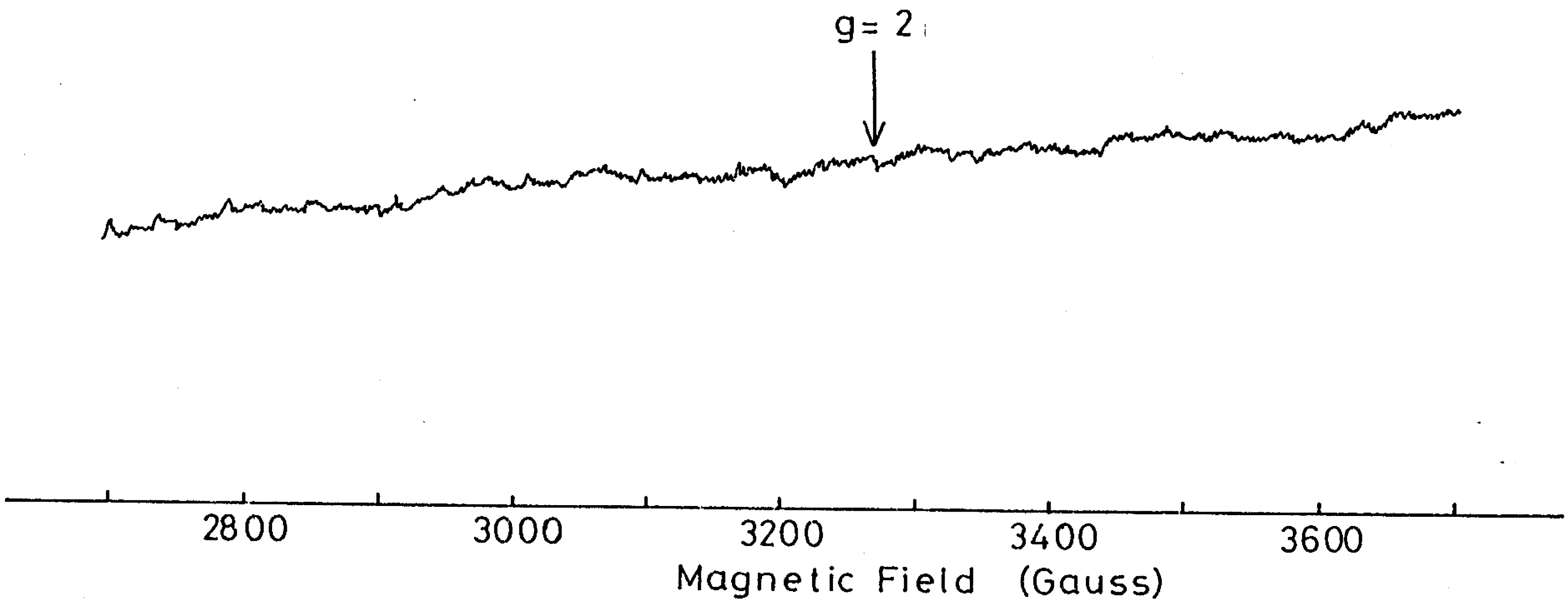


Fig.46 Experimental results of electron spin resonance measured at room temperature.

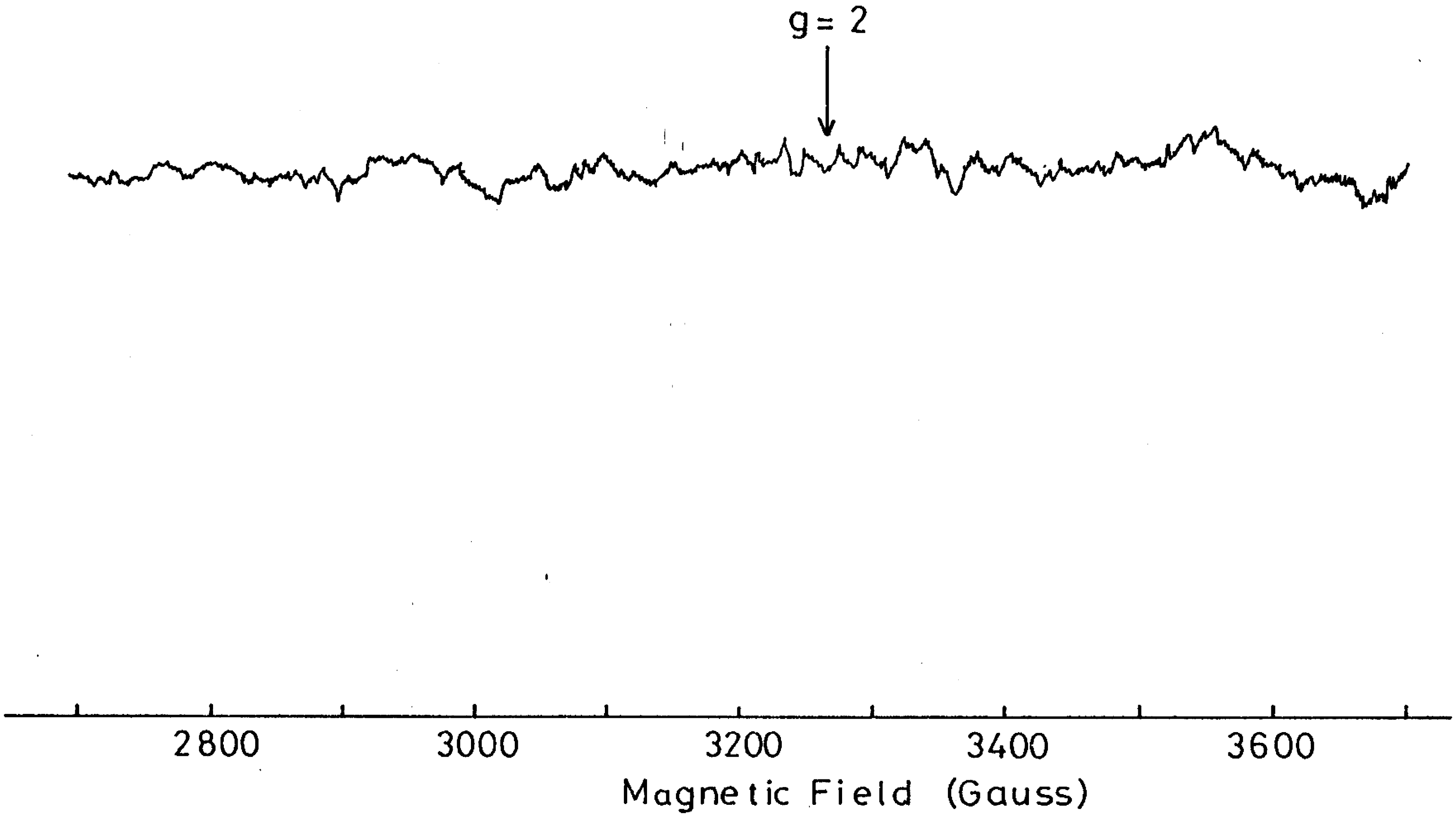


Fig.47 Experimental results of electron spin resonance measured at 100 °C.

5.3 節　非晶質$As_{40}Se_{60}$への銀添加効果

5.2節の数値計算では銀を添加した試料においてシングルポーラロン・ホッピングが交流伝導に支配的であると仮定することにより，交流導電率の測定結果を説明することができた。そしてそのホッピング伝導に寄与するペアがクーロン相互作用の影響を受けて分布していることとESR信号が検出されないことから，D^0状態自体がこの交流伝導に関与していないと推定した。それではこのようなシングルポーラロン・ホッピングに寄与する局在状態とはどのようなものであるかを，これまでの測定結果及び5.2節の数値計算結果を基にして以下述べる。

0.5 at%以下の銀添加ではバンドギャップの変化はほとんどないが[79]，直流導電率の活性化エネルギーは銀添加量が増すと減少する。また，銀を添加した非晶質As_2Se_3では電気伝導の型がp型であることが知られている[81]。したがって添加した銀はフェルミ準位を価電子帯側へ移動させていると理解される[79]。このため銀は$As_{40}Se_{60}$に対しアクセプターの様な役割を果たしていると考えられる。また，シングルポーラロン・ホッピングによる交流伝導においても電子より正孔による寄与が大きいと考えられる。

Fig.48は直流導電率の測定から求めた熱的活性化エネルギーE_aと，5.2節で交流導電率の数値計算により

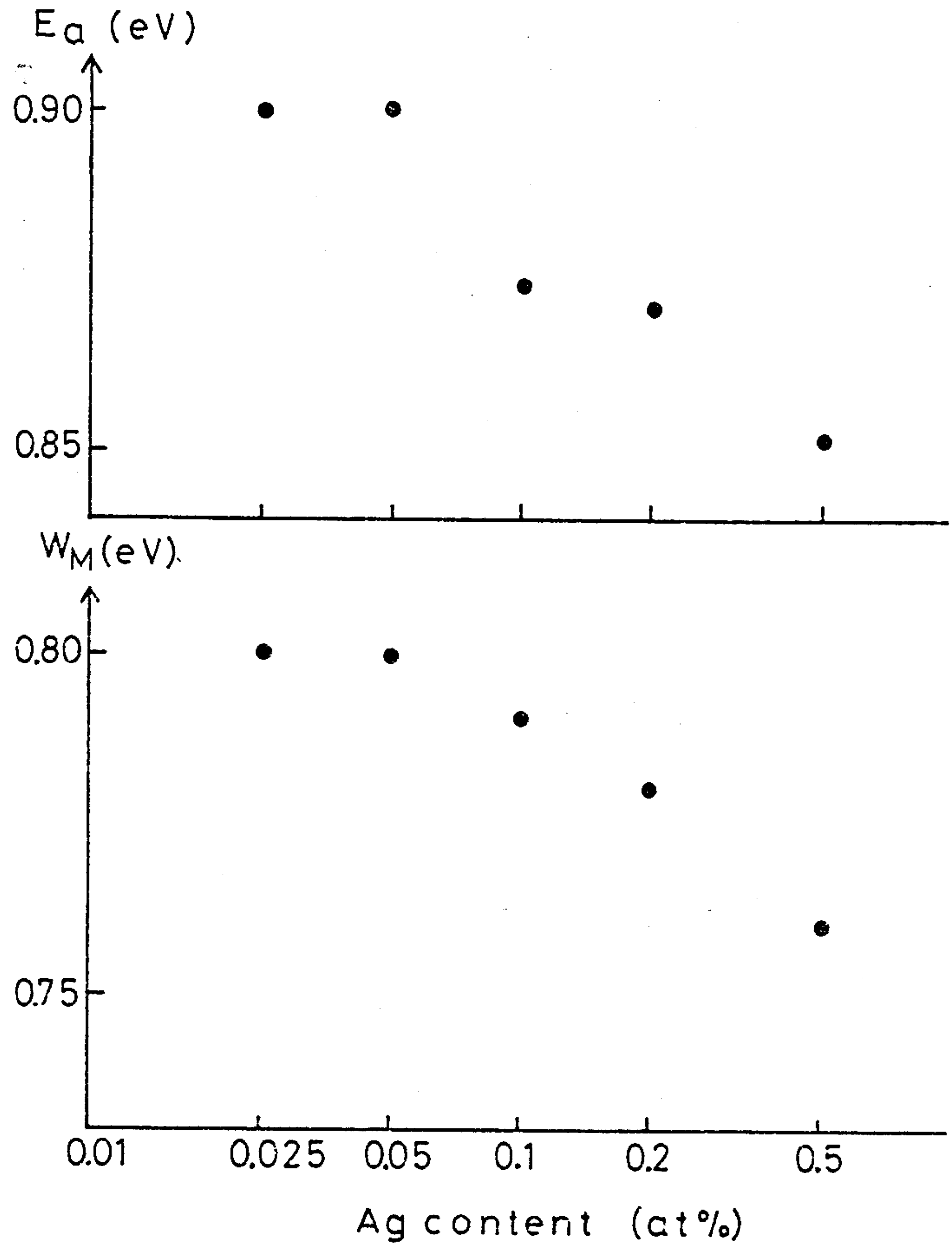


Fig.48 Comparison between thermal activation energy E_a and the maximum barrier height W_M in single-polaron case with various silver contents.

得られた障壁の最大値W_Mとを銀添加量に対し比較して示した図である。銀添加量の増加に対するE_aの減少量とW_Mの減少量とはほぼ等しく，E_aとW_Mとの間には銀添加を通して何らかの関係があると思われる。また，銀添加によりW_Mが減少することから，シングルポーラロン・ホッピングに関与する局在状態には銀が関係していると考えられる。

以上述べたことをまとめたのがFig.49である。この図は$As_{40}Se_{60}$に対する銀添加効果を，フェルミ準位E_f及びシングルポーラロン・ホッピングに寄与する局在状態のエネルギー準位E_Mの銀添加量に対する変化として模式的に示している。この局在準位E_Mは価電子帯の移動度端E_Vの上W_Mに存在すると考えられる。銀はアクセプター的な作用を持つと考えられ[79)]，フェルミ準位E_fは銀添加とともに価電子帯側へ移動する。Fig.48のE_aはE_f-E_Vに相当し，W_MがE_aと同じ銀濃度依存性を示すことから，銀添加により生じた局在準位E_Mもまた銀添加とともに価電子帯側へ移動するものと考えられる。フェルミ準位E_fは固有の局在状態D^+及びD^-により主として決定される。したがって，D^+またはD^-状態と銀原子との間には相互作用があると推定される。すなわち，銀原子とD^+またはD^-状態とがシングルポーラロン・ホッピングに寄与する局在状態の一部分あるいはすべてを形成していると考えられる。そしてその相互作用の大

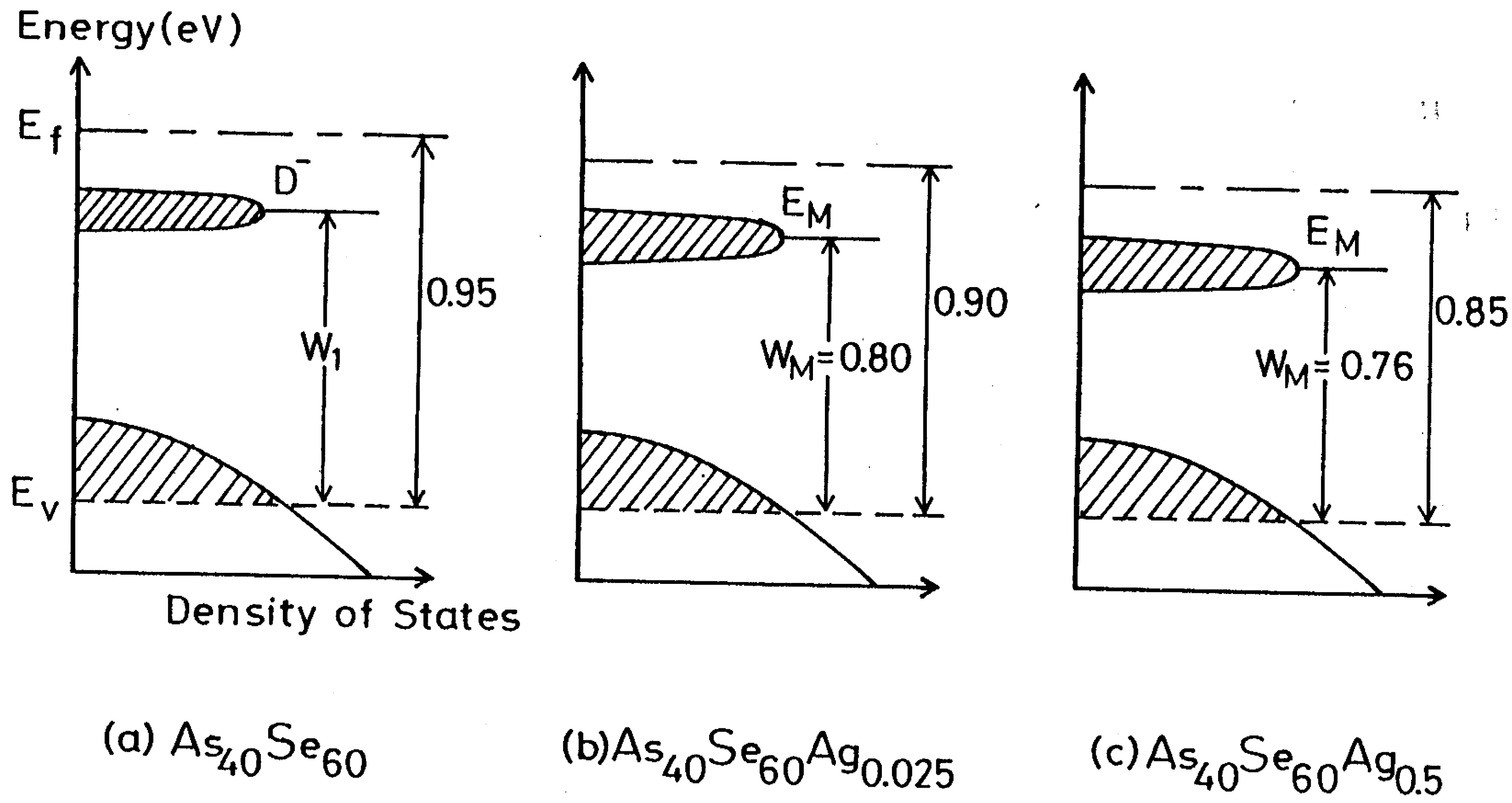


Fig.49 Schematic drawing of the energy diagram of $As_{40}Se_{60}Ag_x$ with various silver contents.

きさは銀の添加量が多くなると大きくなると推定される。

シングルポーラロン・ホッピングに寄与するペアとしてペアを形成する局在準位間にクーロン相互作用がはたらくことから異符号の荷電状態の局在準位が考えられる。しかしながら，+1価に帯電した状態から-1価に帯電した状態へ正孔がホッピングする場合を考えると正孔が古典的に越えねばならないクーロン障壁は存在せず，シングルポーラロンによるcorrelated barrier hoppingではなくなる。正孔によるシングルポーラロン・ホッピングが生ずるには負に帯電した局在準位と電気的に中性な局在準位がペアを構成する必要がある。D^0状態は存在せず交流導電率に銀が大きく影響することから，銀による中性の局在準位が考えられる。ESR信号が観測されないことを考慮すると銀原子がD^+あるいはD^-と結合して複合中心を形成し，この銀による中性の局在準位と負に帯電した局在準位（例えばD^-）との間で正孔によるシングルポーラロン・ホッピングが生じているとすれば，このホッピングはcorrelated barrier hoppingとなる。そして銀原子が固有の荷電欠陥ペア（D^+, D^-）に結合しているとすればホッピング伝導に寄与するペアの分布は主に荷電欠陥（D^+, D^-）間のクーロン相互作用により決められると考えられる。このような複合ペアモデルを仮定すると交流導電率の測定結果をうまく説明できる。このモデルの場合ペアの密度N_pと荷電欠陥の密度との関係は

$N_p = N/2$ となり, Table 4 より銀 0.025 at% 添加で $N \doteqdot 1.3 \times 10^{18}\ cm^{-3}$, 銀 0.5 at% で $N = 3.5 \times 10^{18}\ cm^{-3}$ となる。荷電欠陥密度 N は $As_{40}Se_{60}$ 固有の荷電欠陥密度と同程度で, 銀の添加量が増えると若干増加していることになる。

以上述べたことは交流導電率の測定結果を CBH モデルに基づいて解析することにより導かれたものである。今後, これらの結果を確認するためには次の実験が必要と思われる。

銀添加試料でシングルポーラロン・ホッピングが支配的であることは交流導電率の測定をヘリウム温度付近まで行ない, 測定結果を CBH モデルを用いた数値計算により解析することでさらに確実になるであろう。また, 本論文の数値計算に用いた交流導電率 $\sigma_{ac}(\omega)$ の式にはペア内の局在準位間のエネルギー差 Δ は無視されていた。ヘリウム温度付近では Δ が熱エネルギー kT に比して大きくなる可能性が十分にあり, 局在準位のエネルギー的な分布についての情報が得られると考えられる。

さらに, 複合ペアモデルを確認するにはフォトルミネッセンス測定により局在状態のエネルギー準位を光学的に調べる必要があろう。複合ペアモデルの構造についてはラマン散乱などによりその格子振動を詳細に検討し, 銀原子の結合状態を調べる必要があると考えられる。

第6章 結論

銀を添加した非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$（$x=0\sim0.5$）の局在状態を調べるため交流導電率の測定を周波数30Hz～5MHz，温度77K～400Kの範囲で行なった。その結果，添加した銀は交流導電率に著しい変化をもたらすことが判明した。

カルコゲナイド系非晶質半導体における交流伝導はCorrelated Barrier Hopping（CBH）モデルにより説明できると考えられる。CBHモデルに基づき，Elliottにより$W_\omega/W_M \ll 1$の仮定の下で導かれた交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$及び指数sの式はW_Mが小さい物質や高温領域では有効ではないことが分った。交流導電率の温度依存性を議論するにはこの仮定を含まない交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$及び指数sの式を用いるべきであることが判明した。

上述の仮定を含まない交流導電率$\sigma_{ac}(\omega)$及び指数sの式を用いて銀を添加した非晶質$As_{40}Se_{60}Ag_x$についての測定結果を解析することにより，次の結果が得られた。

i) 銀無添加$As_{40}Se_{60}$では荷電欠陥D^+とD^-との間でのバイポーラロン・ホッピングが生じている。そして交流伝導に寄与する荷電欠陥の密度は9.2×10^{17} cm^{-3}である。

ii) 銀を添加した$As_{40}Se_{60}$ではシングルポーラロン・ホッピングが支配的である。この場合，ホッピングにはD^0状態は関与せず，荷電欠陥ペア（D^+, D^-）と相互作用している銀原子が関係し，D^+, D^-及びAgとからなる複合ペア内でシングルポーラロン・ホッピングが生じていると推定される。

さらに，交流導電率の測定はその結果を解析することによって局在状態のエネルギー及び空間的分布について詳細な情報を得ることができ，他の測定と相補的に行なうことにより非晶質半導体の局在状態を究明する有力な手段であることが判明した。

謝辞

本研究を行なうに際し，静岡大学電子工学研究所山田祥二教授には終始適切な御指導を賜わり，ここに深く感謝の意を表します。

また，本論文の作成に当り内容を検討して頂いた熊川征司助教授，助川徳三教授，萩野実教授，林敏也教授，山本達夫教授の諸先生方には有意義な御助言を賜わりました事をここに深く感謝致します。

また，実験，理論両面にわたり，終始ひとかたならぬ御指導，御助言をして頂いた喜多尾道火児博士に深く感謝致します。日頃から適切な御助言をして頂いた早川泰弘助手に深く感謝致します。

さらに，試料作製については浦部和雄氏に，ＤＳＣ測定に際しては卒業研究生　形部文徳氏に，交流導電率の測定に際しては修士課程学生　高野泰氏に大変御世話になったことをここに感謝致します。

さらに，ＥＳＲ測定については静岡大学理学部物理学科　浅野勉助手，並びに静岡大学工学部合成化学科第4講座の皆様方に深く感謝致します。

最後に，本研究を行なうに際し，静岡大学大学院電子科学研究科，電子工学研究所ことに電子物理研究室の皆様方には日頃から御世話になり，ここに謹んで感謝の意を表します。

参考文献

1) M.H.Cohen, H.Fritzsche and S.R.Ovshinsky: Phys. Rev. Lett. 19(1969)1065.

2) D.Adler: "Fundamental Physics of Amorphous Semiconductors" (ed. F.Yonezawa, Springer-Verlag, Berlin Heidelberg New York, 1981) p.14.

3) W.E.Spear and P.G.Le Comber: J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972) 727.

4) R.A.Street and N.F.Mott: Phys. Rev. Lett. 35(1975)1293.

5) M.Kastner, D.Adler and H.Fritzsche: Phys. Rev. Lett. 37(1976) 1504.

6) P.W.Anderson: Phys. Rev. Lett. 34(1975)953.

7) D.Vanderbilt and J.D.Joannopoulos: Phys. Rev. Lett. 42(1979) 1012.

8) S.G.Bishop, U.Strom and P.C.Taylor: Phys. Rev. B15(1977)2278.

9) S.R.Elliott: private communication.

10) A.I.Lakatos and M.Abkowitz: Phys. Rev.B3(1971)1791.

11) R.A.Street and A.D.Yoffe: J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972)745.

12) M.Abkowitz, A.I.Lakatos and H.Scher: Phys. Rev. B9(1974)1813.

13) X.Le Cleac'h: Solid State Commun. 21(1977)309.

14) A.L.Dawar, J.C.Joshi and J.J.Makhija: J. Non-Cryst. Solids 29(1978)409.

15) R.M.Mehra, P.C.Mathur, A.K.Kathuria and R.Shyam: Phys. Rev. B18(1978)5620.

16) X.Le Cleac'h: J. Physique 40(1979)417.

17) K.Shimakawa, S.Nitta, K.Naruse, T.Arizumi and A.Yoshida: Proc. 6th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors(Nauka, Leningrad, 1976) p.226.

18) A.Yoshida, T.Arizumi, K.Shimakawa and S.Nitta: Proc. 6th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors(Nauka, Leningrad, 1976) p.231.

19) S.Nitta, K.Shimakawa, K.Naruse, K.Sakaguchi, A.Yoshida and T.Arizumi: Proc. 6th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors(Nauka, Leningrad, 1976) p.221.

20) A.E.Owen and J.M.Robertson: J. Non-Cryst. Solids 2(1970)40.

21) E.B.Ivkin and B.T.Kolomiets: J. Non-Cryst. Solids 3(1970)41.

22) M.Kitao, F.Araki and S.Yamada: Phys. Status Solidi 37(1970) K119.

23) C.Crevecoeur and H.J.de Wit: Solid State Commun. 9(1971)445.

24) D.L.Mitchell, S.G.Bishop and P.C.Taylor: J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972)231.

25) J.Kocka, S.R.Elliott and E.A.Davis: J. Phys. C12(1979)2589.

26) K.G.Breitschwerdt and J.Hafner: J. Non-Cryst. Solids 35-36 (1980)993.

27) M.Kitao: Jpn. J. Appl. Phys. 11(1972)1472.

28) M.Kitao, K.Hirata and S.Yamada: J. Phys. Paris, 42(1981)C4 p.927.

29) R.Mohan, S.Mahadevan and K.J.Rao: Mat. Res. Bull. 15(1980)917.

30) S.R.Elliott: Solid State Commun. 28(1978)939.

31) H.K.Rockstad: Solid State Commun. 7(1969)1507.

32) H.K.Rockstad: J. Non-Cryst. Solids 2(1970)192.

33) H.K.Rockstad: J. Non-Cryst. Solids 8-10(1972)621.

34) J.J.Hauser: Phys. Rev. Lett. 44(1980)1534.

35) S.Mahadevan, A.Giridhar and K.J.Rao: J. Phys. C10(1977)4499.

36) J.Gazso, J.Kocka and F.Kosek: F. Proc. Conf. on Amorphous Semiconductors(Pardubice,1978) p.293.

37) A.K.Jonscher and M.S.Frost: Thin Solid Films 37(1976)267.

38) O.S.Panwar, M.Radhakrishna, K.K.Srivastava and K.N.Lakshiminarayan: Philos. Mag. B41(1980)253.

39) G.G.Roberts and J.I.Polanco: Solid State Commun. 10(1972)709.

40) B.Fromm, W.Paul and W.Teubner: Thin Solid Films 59(1970)337.

41) A.Giridhar, P.S.L.Narasimham and S.Mahadevan: J. Non-Cryst. Solids 37(1980)165.

42) P.L.Sherrell, J.C.Thompson: J. Non-Cryst. Solids 24(1977)69.

43) M.Burman, J.Hirsch and T.Ramdeen: J.Phys. C14(1981)117.

44) M.Kitao, N.Asakura and S.Yamada: Jpn. J. Appl. Phys. 19(1980) L302.

45) R.A.Street, G.Davies and A.D.Yoffe: J. Non-Cryst. Solids 5(1971)276.

46) M.Pollak and T.H.Geballe: Phys. Rev. 122(1961)1742.

47) I.G.Austin and N.F.Mott: Adv. Phys. 18(1969)41.

48) M.Pollak and G.E.Pike: Phys. Rev. Lett. 28(1972)1449.

49) S.R.Elliott: Philos. Mag. 36(1977)1291.

50) W.E.Spear and P.G.Le Comber: Solid State Commun. 17(1975)1193.

51) N.F.Mott: Philos. Mag. 19(1969)835.

52) D.Adler and A.D.Yoffe: Phys. Rev. Lett. 36(1976)1197.

53) H.Okamoto and Y.Hamakawa: Solid State Commun. 24(1977)23.

54) T.Uda and E.Yamada: J. Phys. Soc. Jpn. 46(1979)515.

55) B.T.Kolomiets, E.A.Lebedev and N.A.Regachev: Sov. Phys. Semicond. 8(1974)348.

56) Y.Sawan, F.Wakhim, M.El-Gabaly and R.Prased: J. Non-Cryst. Solids 30(1979)293.

57) Y.Sawan, F.Wakhim, M.El-Gabaly, R.Prased and M.K.El-Rayess: J. Non-Cryst. Solids 41(1981)319.

58) M.Matyas and J.Skacha: "Amorphous and Liquid Semiconductors" (ed. W.E.Spear, Edingburgh, 1977) p.561.

59) I.Watanabe, Y.Inagaki and T.Shimizu: J. Non-Cryst. Solids 22(1976)109.

60) J.T.Edmond: J. Non-Cryst. Solids 1(1968)39.

61) B.T.Kolomiets, Y.U.Rukhlyadev and V.P.Shilo: J. Non-Cryst. Solids 5(1971)389.

62) P.P.Seregin, V.P.Sivkov, F.S.Nasredinov, N.F.Kartenko, L.N.Vasilèv and A.Sh.Bakhtiyanov: Sov. Phys. Semicond. 10(1976)786.

63) B.T.Kolomiets, Yu.V.Rukhlyadev and V.P.Shilo: J. Non-Cryst. Solids 5(1971)402.

64) G.Pfister and M.Morgan: Philos. Mag. B41(1980)191.

65) B.A.Weinstein: Philos. Mag.B41(1980)235.

66) 岡 小天, 中田 修 ：固体誘電体論(岩波書店 1964).

67) A.Miller and E.Abraham: Phys. Rev. 120(1960)745.

68) N.F.Mott and E.A.Davis: "Electronic Processes in Non-Crystalline Materials"(Clarendon Press, Oxford, 1979) p.61.

69) G.E.Pike: Phys. Rev. 6(1972)1572.

70) S.R.Elliott: Philos. Mag. 37(1978)553.

71) S.R.Elliott: Philos. Mag. B40(1979)507.

72) S.R.Elliott: Solid State Commun. 28(1978)939.

73) K.Shimakawa: Philos. Mag. B46(1982)123.

74) P.C.Taylor, E.J.Friebele and S.G.Bishop: Solid State Commun. 28(1978)247.

75) Z.U.Borisova: "Glassy Semiconductors"(Plenum Press, New York and London, 1981) p.26.

76) H.Y.Wey: Phys. Rev. B13(1976)3495.

77) 山田祥二，朝倉憲夫，喜多尾道火児：静岡大学電子工学研究所研究報告，第6巻 第2号 (1971), p. 39.

78) R.A.Street: Adv. Phys. 25(1976)397.

79) T.Ishikawa, M.Kitao, H.Akao and S.Yamada: Phys. Status Solidi a57(1980)373.

80) G.N.Greaves, S.R.Elliott and E.A.Davis: Adv. Phys. 28(1979)49.

81) B.T.Kolomiets: Proc. 6th Int. Conf. on Amorphous and Liquid Semiconductors(Leningrad,1976) p.23.

付録　ペア近似による分極の式

本文，Fig. 6 に示すペア内で電荷の移動により分極が生ずるとして式(3)の P_0 を求める。Fig. 6 に示すように2つの位置を1及び2とし，それぞれのエネルギー準位を E_1, E_2，それぞれの準位に存在するキャリア数を N_1, N_2，準位1から2への遷移確率を A_{12}，2から1へを A_{21} とする。全体のキャリア数N，N_1 及び N_2 の式は

$$N = N_1 + N_2 \quad \cdots (A-1)$$

$$N_1 = \frac{N\exp(-E_1/kT)}{\exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)} \quad \cdots (A-2)$$

$$N_2 = \frac{N\exp(-E_2/kT)}{\exp(-E_1/kT) + \exp(-E_2/kT)} \quad \cdots (A-3)$$

で関係している。また，N_1, N_2 は

$$\frac{\partial N_1}{\partial t} = N_2 A_{21} - N_1 A_{12} \quad \cdots (A-4)$$

$$\frac{\partial N_2}{\partial t} = N_1 A_{12} - N_2 A_{21} \quad \cdots (A-5)$$

を満足する。

交流電界 $F = F_0 e^{i\omega t}$ は十分に小さいものと仮定し，平衡状態からのずれもまた小さいと考える。そこで平衡状態のときの変数に上つきの添字 ^{0} をつけて

$$N_1 = N_1^0 + n_1,\quad N_2 = N_2^0 + n_2,\quad N = N_1^0 + N_2^0 \qquad \cdots (A-6)$$

とおく。遷移確率も同様にしてFに関して展開すると

$$\left.\begin{aligned} A_{12} &= A_{12}^0 + \left(\frac{\partial A_{12}}{\partial F}\right)_0 F \\ A_{21} &= A_{21}^0 + \left(\frac{\partial A_{21}}{\partial F}\right)_0 F \end{aligned}\right\} \qquad \cdots (A-7)$$

を得る。平衡状態では detailed balance の条件

$$N_1^0 A_{12} = N_2^0 A_{21} \qquad \cdots (A-8)$$

が成立するものとする。すると式(A-1)～(A-3)より,

$$A_{12}^0 = \exp\{(E_1^0 - E_2^0)/kT\} A_{21}^0 \qquad \cdots (A-9)$$

が成立する。$F=0$ のときには

$$A_{12} = \exp\{(E_1 - E_2)/kT\} A_{21} \qquad \cdots (A-10)$$

が成り立つが, Fが微小量のときに対しても近似的に成り立つものとする。すると,

$$\left(\frac{\partial A_{12}}{\partial F}\right)_0 = \exp\{(E_1 - E_2)/kT\} A_{21} \left\{\frac{\partial}{\partial F}\left(\frac{E_1 - E_2}{kT}\right)\right\}_0 + \exp\{(E_1 - E_2)/kT\} \left(\frac{\partial A_{21}}{\partial F}\right)_0 \qquad \cdots (A-11)$$

が得られる。式(A-4), (A-5)に式(A-6)～(A-11)を用いて $\frac{\partial n_1}{\partial t}$ を求めると,

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = n_2 A_{21}^0 - n_1 A_{12}^0 - N_2^0 A_{21}^0 \left\{ \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{E_1 - E_2}{kT} \right) \right\}_0 F \quad \cdots (A-12)$$

となる。

ところで，式(A−1)～(A−3)，(A−6)より $n_2 = -n_1$ であるから，

$$\frac{\partial n_1}{\partial t} = -(A_{12}^0 + A_{21}^0) n_1 - N_2^0 A_{21}^0 \left\{ \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{E_1 - E_2}{kT} \right) \right\}_0 F \quad \cdots (A-13)$$

が得られる。また，$F = F_0 e^{i\omega t}$ は微小変位量であるから，n_1 及び n_2 は

$$n_1 = n_{10} e^{i\omega t}, \quad n_2 = n_{20} e^{i\omega t} \quad \cdots (A-14)$$

で表わされる。式(A−14)を式(A−13)に代入し，n_{10} を求めると，

$$n_{10} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \left[-N_2^0 \frac{A_{21}^0}{A_{12}^0 + A_{21}^0} \left\{ \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{E_1 - E_2}{kT} \right) \right\}_0 F_0 \right] \quad \cdots (A-15)$$

$$\tau = \frac{1}{A_{12}^0 + A_{21}^0} \quad \cdots (A-16)$$

となる。また，n_{20} は

$$n_{20} = \frac{1}{1 + i\omega\tau} \left[-N_1^0 \frac{A_{12}^0}{A_{12}^0 + A_{21}^0} \left\{ \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{E_2 - E_1}{kT} \right) \right\}_0 F_0 \right] \quad \cdots (A-17)$$

となる。式(A−1)～(A−3)，(A−9)より，$N_1^0 \approx N_2^0 = N/2$ とおけば，

$$n_{10} - n_{20} = \frac{N}{1 + i\omega\tau} \frac{\exp\{(E_1 - E_2)/kT\}}{[1 + \exp\{(E_1 - E_2)/kT\}]^2} \left\{ \frac{\partial}{\partial F} \left(\frac{E_2 - E_1}{kT} \right) \right\}_0 F_0 \quad \cdots (A-18)$$

を得る。

ところで，交流電界 $F = F_0 e^{i\omega t}$ に対する分極 $P(t)$ は

$$P(t) = P_0 e^{i\omega t}, \quad P_0 = er\cos\theta\{n_{10} - n_{20}\} \quad \cdots (A-19)$$

と表わすことができる。また，$E_2 - E_1 = erF\cos\theta - \Delta$（$\Delta$ は E_1^0，E_2^0 のエネルギー差）より，

$$\frac{\partial}{\partial F}\left(\frac{E_2 - E_1}{kT}\right) = \frac{er\cos\theta}{kT} \quad \cdots (A-20)$$

となる。よって式(A-19)は式(A-18)，(A-20)より，

$$P_0 = \frac{e^2 r^2 \cos^2\theta}{4kT} N \frac{1}{1 + i\omega\tau} \frac{1}{\cosh^2(\Delta/2kT)} F_0 \quad \cdots (A-21)$$

が得られる。これが本文の式(5)に相当する。