

# ガラス半導体

大阪大学工学部

 浜 口 智 尋  
 中 井 順 吉

## 1. ガラス半導体とは

最近ガラス半導体という言葉が雑誌・学会誌などで見かける。特にガラス半導体のスイッチング現象ということが内外において大きな関心をもたれている。このガラス半導体は、通常よく見かけるシリコンの酸化物からなガラスとは異なり、殆んどの場合、Se, Te, S などを含むものでカルコゲン・ガラスと呼ばれているものに属し、glass semiconductor, vitreous semiconductor, amorphous semiconductor あるいは glassy chalcogenide semiconductor などと呼ばれている。これらはいずれも結晶化していないとかガラス状とかいった内容を言い表わしており、トランジスタで代表される単結晶半導体と本質的に異なることを示している。

このガラス半導体が異常な注目を集めるにはそれ相当の理由がある。まず第一に作りやすいことと材料の組み合わせが無数にあることをあげることができる。第二にすぐれたスイッチ特性のあること。第三に記憶現象のあることと、第四に論理回路やゲート回路など回路素子としての応用が可能で、第五に安価であることなどが指摘される。

上に述べたスイッチ現象とはオフシンスキー (S. R. Shinsky) が "Reversible electrical phenomena in disordered structures" と題して Phys. Rev. Letters, Vol. 21, No. 20, 1450 (11 Nov., 1968) に発表してから急激に注目を集める結果となったものであるが、この現象に関しては特許権の問題などもからみ実際にはこれが発表される以前に学会などで公表されていたが、それほどには注目を集めてはいなかった。時にはオフシンスキー効果とよばれることもあるが、ベル研究所の A. D. Pearson 等も類似した現象を1962年に発表している<sup>2),3)</sup>。その他にも Kolomiets<sup>4)</sup> や Eaton<sup>5)</sup> なども同様の現象を報告している。以下ガラス半導体の(1)成分と作り方、(2)電気伝導、(3)光電流と熱刺激電流、(4)光吸収や(5)スイッチング現象と記憶現象について述べ、これらの現象を

説明するのに最も有力と思われる (6)ガラス半導体のエネルギーバンドモデルを考え(2)~(5)がどのように説明できるかを考えてみる。

## 2. ガラス半導体の成分と作り方

成分を変えることによって色々なガラス半導体を作ることが可能であるが、Se-Sb-Ge, Te-As-Ge, Te-As-Si や Te-Sb-Ge 系などがこれまでに比較的よく調べられている。特別な場合には二元でも半導体とすることが可能であるが、ここでは三元で考えてみよう。よく知られているように、これらの三元化合物をギブスの三角形 (Gibbs triangle) を用いて描くとガラス化しやすい領域が現われる。Se-Sb-Ge 系<sup>6)</sup> を例にとって考えてみると図1のように、空気でクエンチ (quench) すると実線で示されるようなガラス化領域が現われ、水で quench すると点線のようにガラス化領域が大きくなる。これらのガラス化領域は製作条件によって影響を受け、実験者に

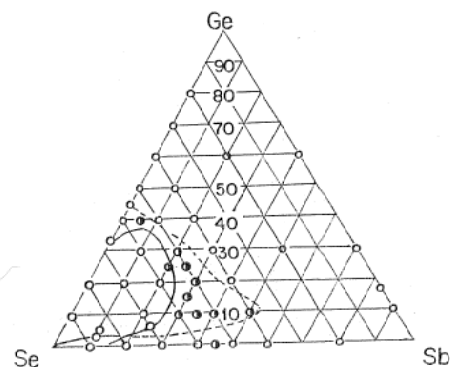


図 1

Se-Sb-Ge 系のガラス化領域

- (溶融状態で半導体的電気伝導)
- (溶融状態で金属的電気伝導)
- ◐ (溶融状態でかなり電気伝導度が大きいが  $d\sigma/dT$  が正で半導体的な電気伝導を示す。金属と半導体の中間的な性質をもつ) (Haisty et. al<sup>6)</sup>)

左右される。そこで高温にして試料が溶融した状態で電気伝導度を測定し、半導体性か金属性かを知ることができれば、ガラス半導体を示す領域がもっと明確になる。Haisty 等<sup>6)</sup> は溶融状態での電気伝導度を測定して図1に示されるように○印のものは高抵抗で半導体、●印のものは低抵抗で金属的となり、◐印のものはかなり低抵抗であるが抵抗の温度係数  $d\rho/dT$  が負となり半導体的な振舞をする中間の領域に相当することを報告している。問題にするガラス半導体は intrinsic (真性) で高抵抗のものである。これは成分を適当に選び valence bond requirement が局部的に成立するようなものを作ることによって実現できる。つまり溶融した状態で半導体の性質を有する物質 (溶融状態で valence bond requirement が成立している物質と考えられる) を急冷すること (Quench) によってそのままの結晶状態を常温にまで持ち込むことができれば我々の求めるガラス半導体となる。従ってガラス半導体が得られるか得られないかの境界が図1の◐印で示される部分となり、これらの点でかこまれた領域の内側がガラス半導体の領域である。図2にい

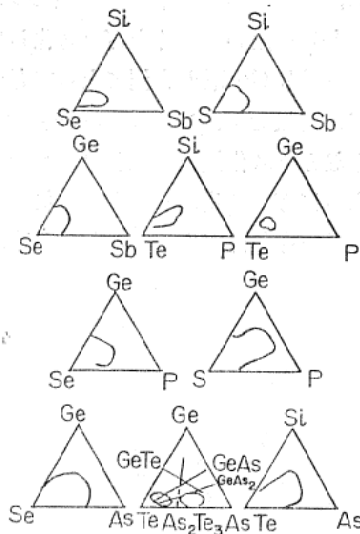


図 2  
種々のカルコゲンのガラス化領域

くつかの三元化合物のガラス化領域を示した。この他に S-Se-As, Se-Te-As, Se-Te-As, S-Tl-As, Se-Tl-As, S-T-As, Se-As-Pb, Se-As-Sn, Sb-As-Ga, Se-As-Tn, Te-As-Ga など非常に多くの種類のものが存在する。特に最近スイッチング現象の研究でよく用いられる材料は次のようなものである。  $Te_{48}As_{30}Si_{12}Ge_{10}$ <sup>1)</sup>,  $Te_{48}As_{33}Ga_9Ge_6Si_3$ <sup>3)</sup>,  $Te_{67}Ge_3GaAs_{25}$ <sup>9)</sup>,  $Te_{40}As_{40}Se_{20}$ <sup>10)</sup>,  $Te_{69}As_{19}Ge_{12}$ <sup>11)</sup> や  $Te_{50}As_{40}Ge_{10}$ <sup>12)</sup> など多数あげら

れるが現在のところ Te-As-Ge 系が圧倒的に多い。

ガラス半導体を作るには単結晶半導体を作るほどの困難さはなく、次のような方法がとられている。市販の高純度 (five nine 以上) の Te, As, Ge, Si, Ga など必要な素材を秤量して溶融透明石英管 (内径 5~10 mm) に真空封入し ( $\sim 10^{-5}$  mm Hg) 高温炉に入れる。温度は 500~1150°C まで成分によりことなるが、Te-As-Ge 系では 1000°C, Te-As-Ge-Si 系では 1100~1150°C に熱する<sup>12)</sup>。電気炉の中で垂直に置き、場合によっては試料に振動を加えてかく拌してやる方法がしばしば用いられる<sup>6)12)</sup>。これは粘度の高いガラス中に気泡の発生するのをさけるのに有力な手段である。高温で10~30時間放置した後、空気中に取り出したり、水中に落下 (石英管に封入したまま) したりして急冷して quench を行なう。ガラス化しているかどうかは、(1)顕微鏡で観察する、(2)電気抵抗を調べるか、(3)示差温度計による解析 (Differential thermal analysis) によってガラス転位温度 (例えば  $Ge_{16}Te_{82}Sb_2$  の場合で約130°Cのように一般に低い温度で観測される) の測定などによって決定することができるが、(1)及び(2)の方法が最も容易で、少し熟練すると(1)と(2)の比較から目でみるのみで大よそ見当がつくようになる。

### 3. 電気伝導

ガラス半導体の電気抵抗はその成分によってかなり広い範囲のものがえられている。通常室温で  $10^8 \sim 10^{15} \Omega \cdot cm$  のものがよく作られている。表1に Edmond<sup>13)</sup> によ

表 1

Mcterial	Resistivity at 150°C (ohm·cm)	$h\nu$ for 15% transmission for specimen 0.07 inch-thick (eV)
$As_2As_3$	$2.0 \times 10^{12}$	2.05
$As_2S_2Se$	$9.4 \times 10^{10}$	1.79
$As_2SSe_2$	$3.1 \times 10^9$	1.62
$As_2Se_3$	$1.54 \times 10^8$	1.51
$As_2Se_{2.5}Te_{0.5}$	$4.05 \times 10^6$	1.13
$As_2Se_2Te$	$2.5 \times 10^6$	1.00
$As_2SeTe_2$	$3.5 \times 10^3$	0.83
$As_{40}Se_{60}Ag_1$	$8.1 \times 10^7$	1.42
$As_{40}Se_{40}Te_{20}Ag_1$	$4.2 \times 10^5$	0.93
$As_{40}Se_{60}Ag_1$	$0.81 \times 10^8$	1.42
$As_{50}Se_{50}Ag_1$	$1.48 \times 10^8$	1.42
$As_{40}Se_{60}Ge_5$	$7.5 \times 10^8$	1.55
$As_{40}Se_{40}Te_{20}Ge_5$	$5.9 \times 10^5$	1.03

って報告されているガラス半導体の電気抵抗を示した。同時に光の透過率が15%となる波長に相当する  $h\nu$  の値も示してあるが、 $h\nu$  の値が大きくなるほど抵抗値の大きくなる傾向が見られる。通常の単結晶半導体でのこの  $h\nu$  の値がほぼ禁止帯幅に対応しているから、ガラス半導体も単結晶半導体と全く同様の傾向を有することがわかる。電気伝導度の温度依存性を調べてみると図3のようになる<sup>14)</sup>。図からわかるように電気伝導度  $\sigma$  は

$$\sigma = \sigma_0 \exp(-\Delta E/kT) \quad (1)$$

又は比抵抗  $\rho$  は

$$\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT) \quad (2)$$

でよく表わされる。もしこれらが単結晶半導体の真性領域と全く同様に扱うことができると仮定すれば

$$2\Delta E = E_G \quad (3)$$

なる関係が存在する。 $E_G$  は禁止帯幅である。単結晶半導体に禁止帯ができる原因を思いおこせばわれわれは大きな矛盾に直面する。つまり結晶の周期性からブリラ

領域というものが現われ、エネルギー帯という概念が導入されたのであって、結晶に周期性のない、あったとしてもごく局部的にしか存在しないガラス半導体では(1)や(2)式で示されるような一つのはっきりした活性化エネルギーというものが定義されないはずである。この矛盾を解く手がかりを与えたのが後にくわしく述べる「アモルファス半導体のエネルギー帯モデルと移動度ギャップ」である。表2に我々が測定した種々のガラス半導体の活性化エネルギー  $\Delta E$  と  $\sigma$  の値をあげた。

(1)または(2)式のような関係が種々のガラス半導体で熔融状態になっても成立することがたしかめられている<sup>6,15-17)</sup>。Se-As-Ge 系の例を図4に示す。T=200~1000°Cでの測定結果であるが図中の“Gibbsの三角形”に示されたガラス化領域の成分のものについてはかなりの範囲にわたって  $\rho = \rho_0 \exp(\Delta E/kT)$  の関係が成立する。またガラス化領域をはずれると  $\Delta E$  の値が非常に小さくなりかつ抵抗値も小さくなる。Ge<sub>7</sub>As<sub>3</sub> になると T=200~600°C で抵抗値の変化がほとんどみられない。この一連の試料は Ge<sub>x</sub>As<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7-x</sub> と書くことができるが、抵

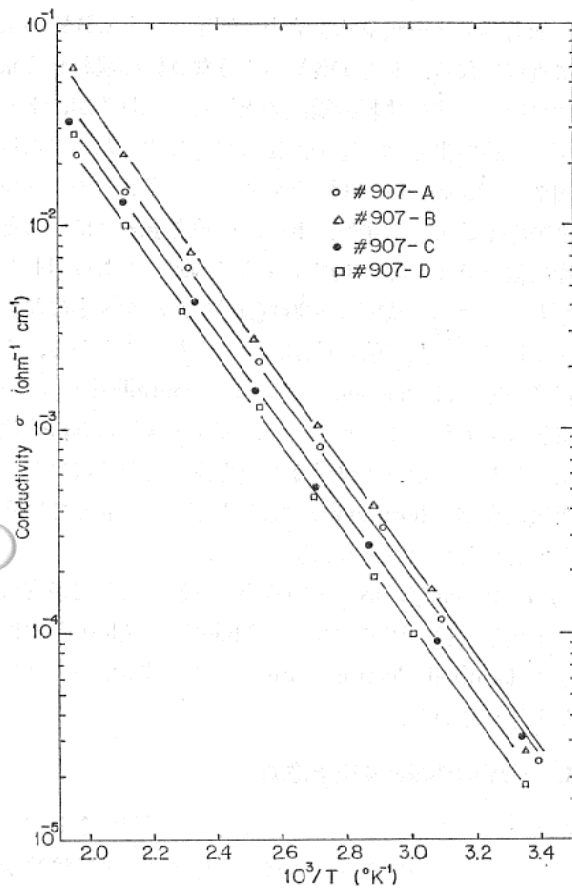


図 3

#907 (As<sub>33</sub> Te<sub>49</sub> Ga<sub>9</sub> Ge<sub>6</sub> Si<sub>3</sub>) の電気伝導度の温度依存性 (Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

表2 ガラス半導体の成分と電気的特性 (Hamaguchi, Sasaki and Nakai)

Sample	As	Te	Ga	Ge	Si
#907	33	49	9	6	3
#114	50	40	10	0	0
#123	50	50	0	0	0
#123X	45	45	10	0	0
#208X	27	63	10	0	0

Specimen	Conductivity activation energy in ev	Conductivity at T=300°K in ohm <sup>-1</sup> cm <sup>-1</sup>
#907-A	0.42	1.7-4.0×10 <sup>-5</sup>
#907-B	0.46	2.5-3.3×10 <sup>-5</sup>
#907-C	0.47	3.0-4.0×10 <sup>-5</sup>
#907-D	0.47	2.3×10 <sup>-5</sup>
#114-A	0.35	2.6×10 <sup>-5</sup>
#114-B	0.41	2.3×10 <sup>-5</sup>
#114-C	0.47	1.6×10 <sup>-5</sup>
#123	0.44	1.5×10 <sup>-4</sup>
#123X-A	0.44	4.4×10 <sup>-5</sup>
#123X-B	0.40	9×10 <sup>-5</sup>
#123X-C	0.38	4.2×10 <sup>-5</sup>
#208X-A	0.42	1.9×10 <sup>-5</sup>
#208X-B	0.32	5.5×10 <sup>-5</sup>
#208X-C	0.12	2.9×10 <sup>-2</sup>

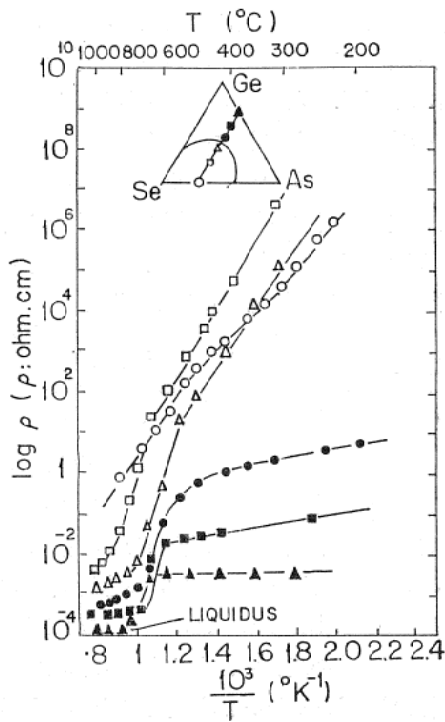


図 4

Ge<sub>x</sub>As<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7-x</sub>系の抵抗-温度特性 (Haisty and Krebs<sup>15)</sup>)

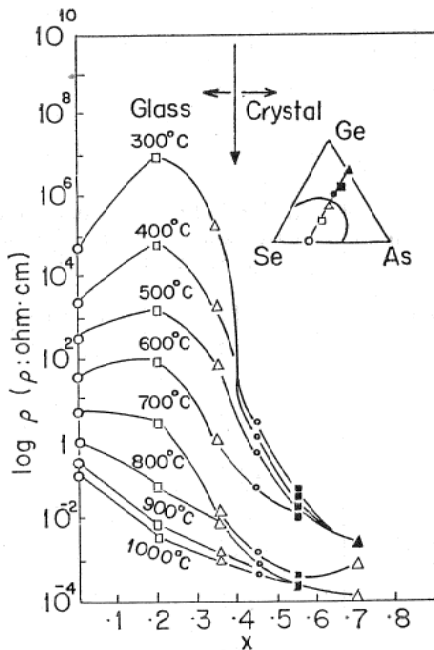


図 5

Ge<sub>x</sub>As<sub>0.3</sub>Se<sub>0.7-x</sub>の素成比xと抵抗の関係 (Haisfy and Krebs<sup>15)</sup>)

抗値をxの関数として描くと図5のごとくなり x>0.4では抵抗値が小さく結晶化領域である。

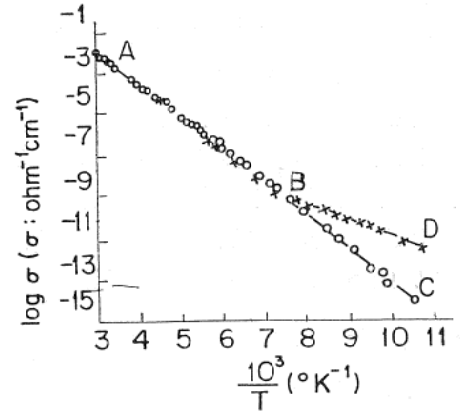


図 6

低温での電気伝導度-温度特性 (Dark conductivity)

ABD (低温で一度光が当たったもの)

ABC (光照射がなかった場合)

(Andriesh et al<sup>18)</sup>)

低温においても同様の抵抗-温度特性がえられるが、図6に一例として Andriesh ら<sup>18)</sup>の結果をあげた。低温で一度光を照射した後測定するとDBAに沿って変化し、前もって光を照射せず暗中で測定するとCBAのように直線になる。曲線DBAのような特性の現われる原因については後に熱刺激電流のところでもふれるが、トラップから追い出された電子が伝導に寄与するためである。

図7にAs-Se-Te-(Tl)系カルコゲン半導体のホール効果の測定結果を示す<sup>20)</sup>。ホール移動度 $\mu_H$ はほとんど温度に依存せず $\mu_H \approx 10^{-1} \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ sec}^{-1}$ でありTlを含むものでは熔融状態( $\sim 300^\circ\text{C}$ )で $\mu_H$ が極小になる。ホール移動度の温度依存性がほとんどないことから、この温度範囲ではhoppingでもtrap-controlled typeの電気伝導でもないことが言える。ガラス状からliquid状態に変化してもホール移動度がほとんど変わらないことは電気伝導がshort-rangeな結晶構造に依存していることを意味しているように思われる。

又 $\mu_H \sim 10^{-1} \text{ cm}^2/\text{v} \cdot \text{sec}$ という小さな値からして通常のバンド構造では説明できない。Male<sup>20)</sup>はMott<sup>21)</sup>が提案したlocalized electron stateにおける電気伝導ではないかと述べている。

#### 4. 光学的性質と熱刺激電流

カルコゲンガラスはもともと赤外用光学材料として研究されていたものである。通常の酸化物ガラスでは数 $\mu$ 以下の波長の光しか透過しないがカルコゲンガラスは長波長領域での透過率が大きく、酸や水に対して安定であるという特長もある。ここでは後ほどのバンド構造に関する吸収端近傍の光学的性質について述べる。

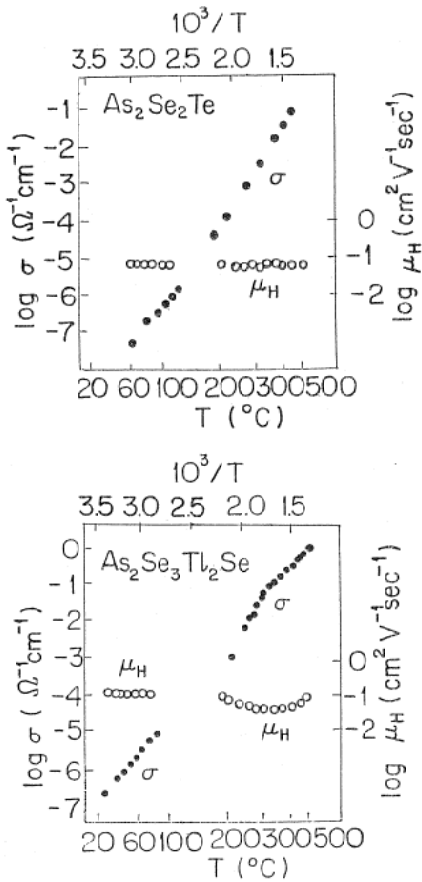


図 7  $As_2Se_2Te$  と  $As_2Se_3Tl_2Se$  の Hall mobility と Conductivity の温度依存性 (Male<sup>20)</sup>)

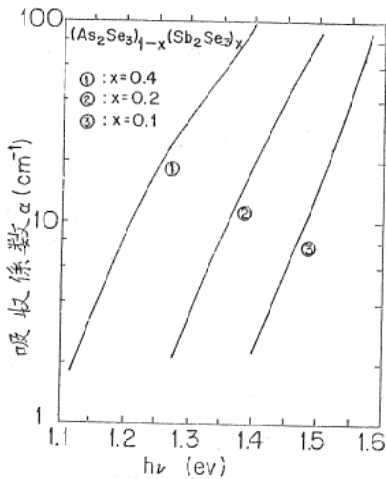


図 8 ガラス半導体の光吸収係数 (Platakis et al<sup>22)</sup>)

$(As_2Se_3)_{1-x}(Sb_2Se_3)_x$  系の吸収係数を光エネルギーに対してプロットすると図8の如くなる<sup>22)</sup>。(この図は文献(22)のデータを片対数グラフにプロットしなおしたものである。) 吸収係数が“指数関数に近い形で変化す

る”ことと、後述の単結晶半導体に比べ吸収端がはっきりしない点は注目に値する。吸収端が“スソを引いている”ことから後に述べるバンド・モデルが通常の半導体単結晶と異なる結果に導びく。結晶に周期性がなく、局部的にしか結晶化が見られないことから localized state による吸収であると考えるのが最も妥当であろう。この試料について  $\sqrt{\alpha}$  を  $h\nu$  に対してプロットして直線部を外挿し  $\alpha=0$  を切る  $h\nu$  の値を  $E\lambda$  とすると、常温で 1.0~1.5 eV の値を有する。窒素温度における  $E\lambda$  の値と室温での値とを用いて  $dE\lambda/dT$  を求めるとほぼ  $5\sim 7 \times 10^{-4} eV/^\circ K$  となる。 $E\lambda$  の値は  $x$  の値を変えると変化するが、ガラス化したものは結晶化したものよりも大きい。電気伝導度の温度依存性から求めた  $2\Delta E$  の値もガラス化したものほど大きい。上の温度係数  $dE\lambda/dT$  を用いて  $T=0^\circ K$  における  $E\lambda(0)$  を求め  $Ea = \frac{1}{2}(2\Delta E - E\lambda(0))$  を計算すると、成分比  $x$  によって異なるが 0.06 eV 程度の値をもつものが多い。このエネルギー  $Ea$  は電子の localization の度合を現わし、電子の translational motion の activation energy に相当する。これらの結果から、通常の単結晶半導体に似たエネルギー帯に相当するものが存在し、localized state が多数あることなどが想像される。

上の結論と consistent な結果が recombination radiation の実験からもえられている。つまり、図9に示すように  $As_2Se_3-As_2Te_3$  に紫外線を当てて、再結合による発光をしらべると interband transition に対応する 1.16 eV のピークと、localized state に関係していると思われる 0.67 eV あたりのピークと、二つが認められる<sup>23)</sup>。また interband transition に対応する発光エネルギーは  $2\Delta E$  よりも小さい<sup>15, 24)</sup>。

光吸収と recombination radiation の実験が矛盾なく説明できることにヒントをえて、我々はガラス半導体における光電流の分光感度をしらべてみた。その結果を

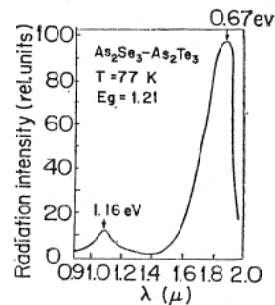


図 9 紫外線励起による recombination radiation (Kolomiets et al<sup>23)</sup>)

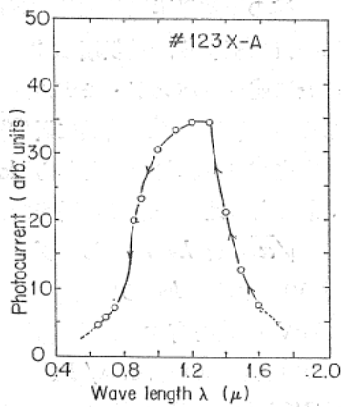


図 10  
光電流の分光感度特性 ( $T=100^\circ\text{K}$ )  
(Hamaguchi, Sasaki, Nakai<sup>14)</sup>)

図10に示す<sup>14)</sup>、用いた試料は  $\text{Te}_{45}\text{As}_{15}\text{Ga}_{10}$  で電気伝導度の温度特性から求めた禁止帯巾は  $E_G=2AE\approx 0.88$  eV である。長波長側で光電流が急減する付近によく対応しているが、光電流は 0.88 eV よりも低エネルギー側 (長波長側) でも少し応答を有し、その“スソ”は吸収係数の場合とよく一致する。この長波長側のスソはやはり localized state に対応しているものと考えられる。

光電流の応答を  $T=79^\circ\text{K}$  で測定すると、暗電流  $10^{-13}$  A くらいから照射によって急に  $10^{-7}$  A 位まで増加し、光を切ると割合早い時定数で  $10^{-8}$  A 位まで減衰するがその後は非常に遅い時定数で減少する<sup>14)</sup>。(図 11) このような特性は Andriesh 等<sup>19)</sup> や Fritzsche<sup>25)</sup> らによっても報告されている。この応答も localized state の存在で説明できるが、バンドモデルの項にゆずる。

上に述べた三種類の光学的測定が localized state の存在を仮定することによってうまく説明されたが、そのエネルギー単位を求める方法として我々は熱刺激電流の測

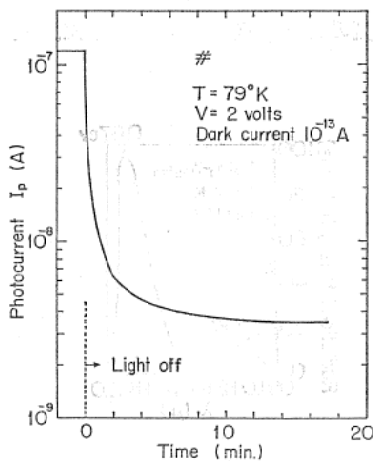


図 11  
光電流の応答 ( $T=79^\circ$ )  
(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

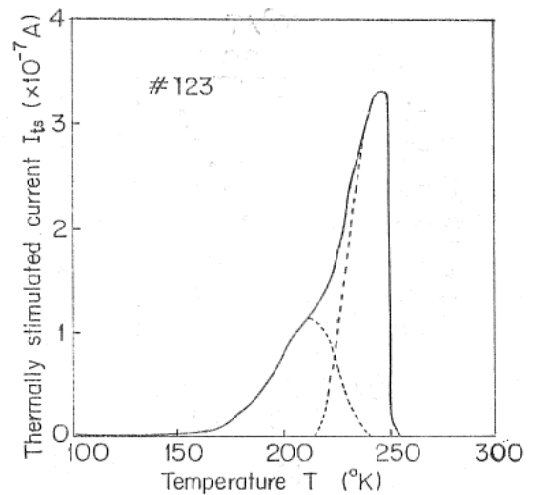


図 12  
#123 ( $\text{Te}_{50}\text{As}_{50}$ ) における熱刺激電流  
(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

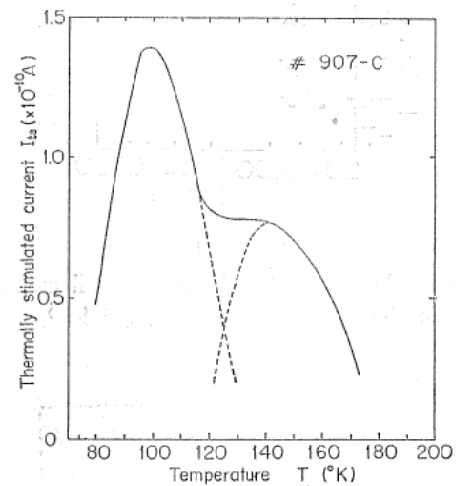


図 13  
#907 ( $\text{As}_{33}\text{Te}_{19}\text{Ge}_9\text{Ga}_6\text{Si}_3$ ) における熱刺激電流  
(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

定を行なってみた。図12に  $\text{Te}_{50}\text{As}_{50}$ 、図13に  $\text{Te}_{19}\text{As}_{33}\text{Ga}_9\text{Ge}_6\text{Si}_3$  についての測定結果を示す。いずれの場合も少なくとも二つの localized state の存在が認められる。加熱速度は  $0.16^\circ\text{C}/\text{sec}$  という非常に遅いものを用いたので、どの瞬間も quasi-equilibrium state にあると仮定できる。この場合には quasi-Fermi level が trap level に一致したときに熱刺激電流が最大となる。 $\mu\approx 0.1$   $\text{cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ 、エネルギー帯の状態密度を  $10^{19}$   $\text{cm}^{-3}$  と仮定すると  $\text{As}_{50}\text{Te}_{50}$  については  $E_t=0.18$  eV と  $0.23$  eV が、また  $\text{Te}_{19}\text{As}_{33}\text{Ga}_9\text{Ge}_6\text{Si}_3$  では  $E_t=0.19$  eV と  $0.22$  eV がえられる。Andriesh ら<sup>16)</sup> は  $\text{Tl}_2\text{SeAs}_2\text{Te}_3$  について  $E_t=0.23$  eV をえている。

5. スイッチング現象

はじめにふれたように Ovshinsky<sup>1)</sup> によって報告されたから急に注目を集めるようになったものである。電気伝導の項で述べたが、ガラス半導体の比抵抗が室温で  $\rho \approx 10^5 \sim 10^{12} \Omega \cdot \text{cm}$  程度となるものもある。従って低電界では殆んど電流が流れない。Ovshinsky は  $\text{Te}_{48} \text{As}_{30} \text{Si}_{12} \text{Ge}_{10}$  のものをカーボン電極に真空蒸着し、 $5 \times 10^{-5} \text{cm}$  程度の厚さとしたものを用いており、図14に示すような構造にして Ovonic Threshold Switch Device (OTS Device) と呼んでいる。この素子の  $T=300^\circ \text{K}$  における比抵抗は  $\rho=2 \times 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$  で  $E_G=2\Delta E=1.0 \text{eV}$  である<sup>2)</sup>。印加電圧が10数Vをこえると急にON状態となる。我々は #907 ( $\text{As}_{33} \text{Te}_{49} \text{Ga}_9 \text{Ge}_6 \text{Si}_3$ ) の試料を作り、約  $50\mu$  程度の厚さにし、片面に金の蒸着膜電極をつけ、他の電極にタングステンの針を用いてスイッチ特性を調べてみた。図15はその電流電圧特性で、電圧がある値 ( $\sim 80\text{V}$ ) を越えると ON 状態にうつる。

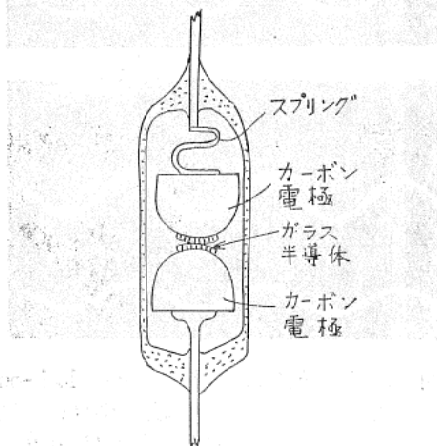


図 14

Ovonic Threshold Switch Device (DO-7)

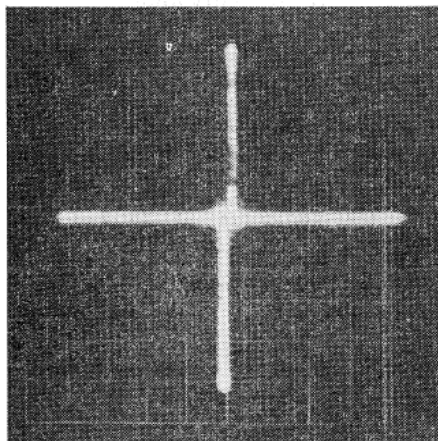


図 15

試料 #907 のスイッチ特性横軸 20V/diw 縦軸 20mA/diw (Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

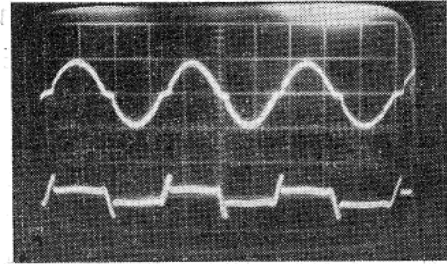


図16 試料 #114 の 60Hz 電圧印加時のスイッチ特性  
上： 電流波形 (5mA/diw)  
下： 電圧波形 (10V/diw)  
(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

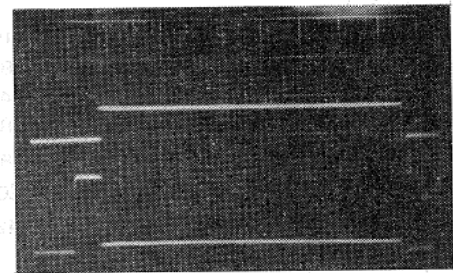


図17 試料 #123 の delay time と switch time  
上： 電流 10mA/diw  
下： 電圧 5V/diw  
横軸 5μsec/diw  
(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

図16は #114 ( $\text{As}_{50} \text{Te}_{40} \text{Ga}_{10}$ ) の試料に直列抵抗をつなぎ 60 Hz の電圧を印加したときの電流および電圧の波形で、臨界電圧  $V_T$  に達すると switch on し電流が増加し、素子の抵抗が小さくなるので印加電圧の殆んどが直列抵抗にかかる。

図17は #123 ( $\text{As Te}$ ) について矩形波パルスを印加したときのスイッチの様子をしらべたもので、長い delay time  $\tau_d$  があり OFF から ON に移つる switch time は  $\tau_s \approx 10^{-9} \text{sec}$  である。delay time  $\tau_d$  は印加電圧を増すとほぼ指数関数的に減少するが、逆に印加電圧がある値よりも小さくなるとスイッチが起こらなくなる (図18)。同様の結果は Fritzsche<sup>25)</sup> によって報告されている。

またある種のガラス半導体では図19に示すようなメモリー現象が起こる。図で OA は OFF 状態、ON になると ABCD に沿って変化する。ところがC点に相当する電流をしばらく流したままにしておくと、CからEへと移行する。E点に移行した後は電圧を減少させると EO の線に沿って変化する。電圧をゼロにして素子を放置しておき、再び電圧を印加しても電流電圧特性は OE であって、OFF 状態の OA は現われない。CからEへの移行とメモリー状態の特性は図20に示す三枚の写真でよく理解できる。つまり図20(A)は電圧印加直後で、図20(B)は約5秒後にみられる電圧と電流波形でスイッチ OFF の

特性 OA が少し弱くなっているのがみられる。10秒後にはスイッチの特性は全くみられず、電流も電圧も正弦波となりオーミックの特性 OE が観測される。(図20 (C))

メモリーを消すためには、E点に相当するよりも大きな電流を流して急に電圧を減少させるか切るかする。その後は印加電圧を増すと OFF の状態 OA が再び観測される。メモリー状態では結晶構造が変化していること

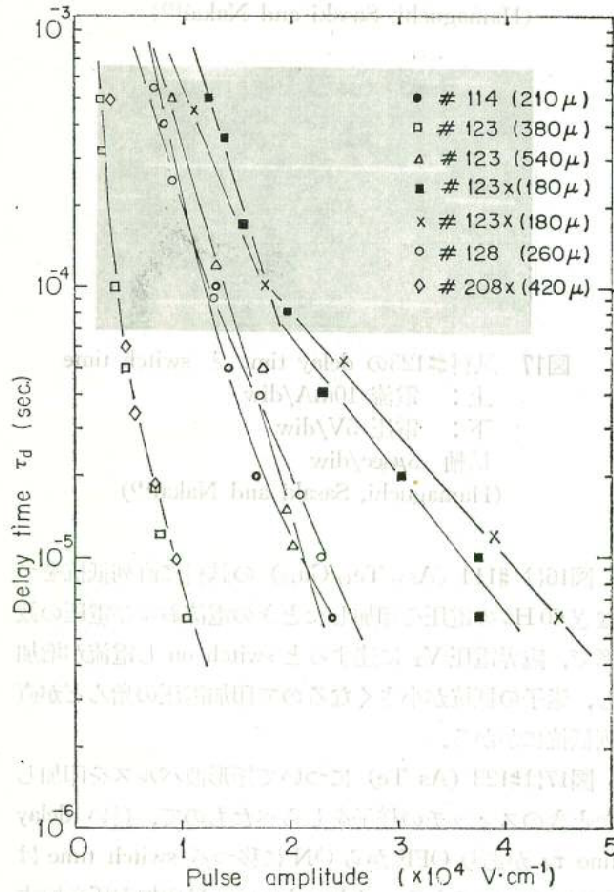


図 18

種々のガラス半導体の delay time. Pulse amplitude は電圧を試料の厚さで割った値 (Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

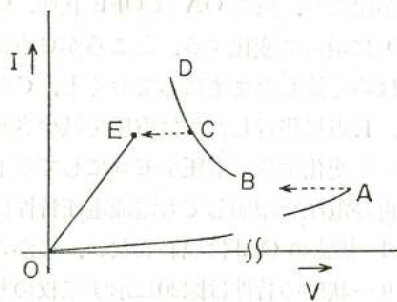


図 19

Memory 現象

が種々の実験から認められている<sup>25-27)</sup>。メモリーを完成さず電流を増すと OE に相当する直線の勾配が大きくなり、図21の如き傾向がある。

高抵抗状態 (off state) の電気伝導は電極効果でなく、

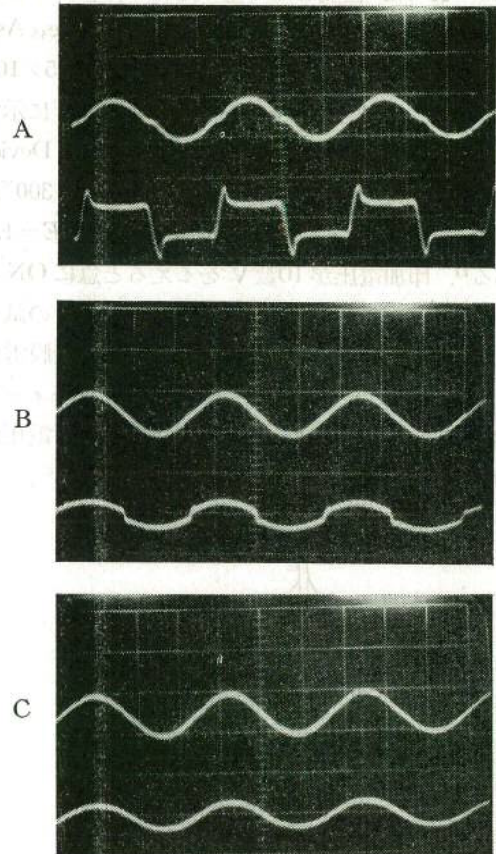


図20 スイッチ ON からメモリー lock-on に至るまでの電流と電圧波形。(60Hz の電圧を印加)。Aは電圧印加直後、Bは印加後5秒、Cは印加後10秒。Cではスイッチは見られずオーミックである。

上：電流波形 (10mA/diw)

下：電圧波形 (10V/diw)

(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

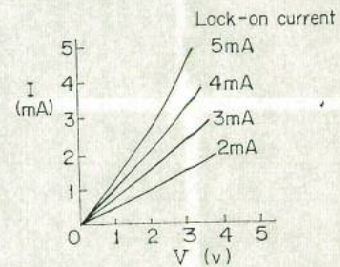


図 21

Memory Lock-on 後の電流電圧特性 (Lock-on する時の電流値によって特性が変わる) (Kikuchi et al<sup>27)</sup>)



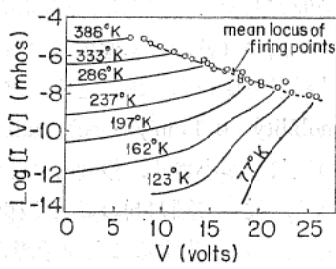


図 22

厚さ  $0.8\mu$  の  $\text{Te}_{0.5}\text{As}_{0.2}\text{Si}_{0.1}\text{Ge}_{0.2}$  の conductance と印加電圧の関係 (Fritzsche<sup>25)</sup>)

bulk の特性であることが示されている。つまり、種々の金属電極を用いても特性に変化がないこと、臨界電圧が bulk の厚さに比例していることなどがその根拠である。スイッチが起こる前の conductance を電圧の関数として、様々な温度で測定した結果を示すと図22のようになり、低温になるほどオーミックからのずれが大きくなる。これは電界によってトラップに捕えられていた電子が conductive なエネルギー準位にあげられるためであると考えられる。低温になるほどスイッチ ON の臨界電圧が大きくなる傾向がみられる。

電気伝導の項で述べたように、この種の半導体では高温になるほど電気伝導度が増加するので、スイッチングが試料の温度上昇によって起こる可能性もある。しかし熱的な現象に結びつけるには、delay time や switch time があまりにも短かすぎる。たとえば典型的なスイッチ素子について delay time  $\tau_d$  中のジュール発熱  $\int_0^{\tau_d} IV dt$  とスイッチ時間  $\tau_s$  中の温度上昇を計算すると、前者が約  $15^\circ\text{C}$ 、後者は  $1^\circ\text{C}$  程度である。しかるに ON 状態の電気伝導度を温度のみにしわ寄せすると、約  $600^\circ\text{C}$  の温度上昇が必要であって大きな開きがある<sup>25)</sup>。このことかもスイッチング現象は熱的なものでなく電子的過程によるものであると結論できる。

### 6. アモルファス半導体のバンド・モデル

以上に述べたガラス半導体の諸性質をうまく説明できるようなエネルギーバンドモデルを考えてみよう。これらの性質はいずれも単結晶半導体にいくらか似たようなところがある。アモルファス半導体のバンド・モデルは、Mott<sup>26,29)</sup> の精力的な仕事を基礎にして、Cohen, Fritzsche と Ovshinsky<sup>30)</sup> によって提唱されたものである。結論の中核をなすものは band edge の tail であるので、はじめに exponential tail について少し述べる。単結晶半導体における direct band to band transition の場合には光吸収係数  $\alpha$  は

$$\alpha = K (h\nu - E_G)^{1/2} \quad (4)$$

に従って変化するはずである。K は Matrix element や伝導帯価電子帯の状態密度などを含んだ定数である。これによると photon energy  $h\nu$  が  $E_G$  (禁止帯幅のエネルギー) よりも小さければ光吸収がおこらないはずである。しかし  $h\nu < E_G$  でも光吸収が観測され、band edge 近傍では吸収係数は指数関数的に変化し、これを exponential tail と名づけている。つまり band edge が  $E_G$  で不連続に変化するのではなく、指数関数的に変化していると考えるのである。この exponential tail の存在を phonon interaction によって説明しようとした者もあったが、Redfield<sup>31)</sup> らによって実験事実から否定された。

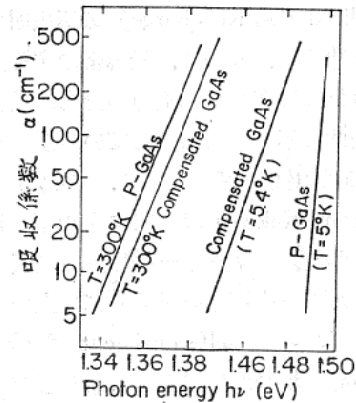


図 23

Ga As の exponential tail. p-Ga As の tail は低温で sharp になるが Compensate された Ga As の tail は低温でも大きい。(Redfield et al<sup>31)</sup>)

図23はその実験をわかりやすく示したものである。P型の Ga As の光吸収係数は  $300^\circ\text{K}$  で exponential tail を示すが、低温になると tail が消えて sharp edge が現われる。ところがよく compensate された Ga As を用いると  $5^\circ\text{K}$  になってもこの exponential tail は消えない。もし phonon interaction によるならば、どちらの試料も低温で sharp な edge を示すはずである。Redfield らはこの事実を internal Franz-Keldysh 効果で説明している。つまり p-Ga As では低温になるとキャリアの freeze-out がおこり、アクセプタ準位が中性化されるために、不純物中心によるクーロン場が消えて、Franz-Keldysh 効果がなくなり tail が消え去るのである。compensate された Ga As を用いれば低温でも荷電不純物の中性化が起こらないから、これによるクーロン場が作用して exponential tail が消えない。つまり荷電不純物中心の作るクーロン場が exponential tail の成因に

なっていると結論できる。

この考えをガラス半導体に導入してみよう。これらの半導体では局部的には valence requirement を満たしており、伝導帯一価電子帯に近いものを形成していると考えられるが、compositional disorder や translational disorder があって伝導帯、価電子帯の tail は相当大きく、図 24(a) に示すように両者のすそが重なり合う場合もある。このとき、ある場所の価電子帯の電子の中には、他の場所の伝導帯のすそ電子よりも高いエネルギーをもつものもある。この価電子帯の電子は伝導帯の tail に落ち、フェルミ準位は状態密度の和が最小となるところにくる。伝導帯は電子が存在しないとき中性であり、価電子帯は電子でつまっているとき中性であるから、空の価電子帯のすそ (tail state) ができることは局在した正電荷 (localized positive charge) の不規則な分布ができたことを意味する。同様に、伝導帯のすそが電子によって占有されれば局在した負電荷の分布が発生する。これらは物質全体に不規則に分布しているが、平均として正と負の電荷は中性を保っている。これらの電荷分布が internal Franz-Keldysh 効果でエネルギー状態を変えるように働くから、エネルギー帯はさらに変化をうける。実際のエネルギー帯構造を求めるには上の考えを何回も繰り返し行なって self-consistent な形を求めなければならぬので相当面倒であることが想像されよう。従って、現在までのところ図 24(a) のときエネルギー帯を正確に計算した例は発表されていない。フェルミ準位の上(下)の荷電単位は電子 (正孔) のトラップとして働くことも推察できる。

Cohen 等の優れた考えは、このバンド・モデルから次に述べる mobility edge というものを考え、mobility

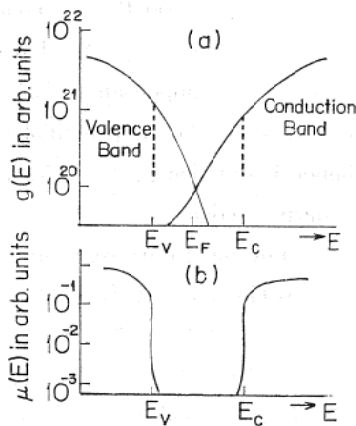


図 24

アモルファス半導体のエネルギー帯モデル  
(a) と mobility gap (b)  
(Cohen et. al<sup>30)</sup>)

gap の存在を仮定したことにある。伝導帯 (価電子帯) のエネルギーの高い (低い) 単位における電子 (正孔) は通常の単結晶半導体の場合のごとく、移動することができるが (mobility  $\sim 0.1 \text{ cm}^2/\text{v}\cdot\text{sec}$ ), tail state の電子は波動関数の重なりが小さく、移動しにくいであろうことが想像される。従って図 24(b) のごとく移動度は  $E_C$  と  $E_V$  のところで急激に変化することが予想される。この  $E_C$  及び  $E_V$  を mobility edges とよび、 $E > E_C$  及び  $E < E_V$  のところを extended band state,  $E_V < E < E_C$  の部分を localized gap state と呼んでいる。mobility edge のところで、電気伝導は low-mobility band transport ( $\mu \neq 0$  at  $T=0$ ) から localized gap state 間の thermally activated hopping transport ( $\mu = 0$  at  $T=0$ ) へと変わる。

mobility edge の存在によって (1) 又は (2) 式で定義される activation energy  $\Delta E$  ( $2\Delta E \approx E_C - E_V$ ) の観測されることが説明される。又  $E\lambda < 2\Delta E$  となることも図 24 によりわかるであろう。トンネル効果の測定から  $T = 300^\circ\text{K} \sim 78^\circ\text{K}$  の間で  $E_F$  が殆んど gap center の近傍に存在することもわかっており、上のモデルとよく合致する。図 9 に示した再結合放射のデータで  $1.16 \text{ eV}$  のピークはバンド間再結合によるもので、 $0.67 \text{ eV}$  の強いピークは  $E_F$  近傍の電子と正孔のトラップによるものであると考えられる。図 12, 図 13 に示した熱刺激電流の実験でえられた  $E_t \approx 0.19 \text{ eV}$  及び  $E_t = 0.23 \text{ eV}$  の準位もこのトラップによるものであると考えられる。光電流の decay で早い減衰の方は電子 (正孔) が mobility edge の下 (上) の trap にとらえられることによっておこり、これが電子正孔の不均衡分布をきたし大きな excess conductivity の原因となる。遅い減衰はこれらのキャリアがホッピングやさらに深いトラップによる捕獲などによって非常にゆっくりと平衡状態にもどるためによるものであると考えられる。図 22 に示した non-ohmic な電伝導も電界によるトラップからのキャリアのイオン化によるものであると考えれば説明できる。

スイッチングに関しては次のような説明がなされている。電界によるイオン化でキャリアが作られ、両電極の近くに Schottky barrier が形成され、金属電極からこの障壁を通じてトンネル効果により電子、正孔が注入されることによって通電状態 (ON state) が実現される<sup>35, 29)</sup>。この場合の維持電圧はほぼ mobility gap の値に近いことが予想され、実際に観測される  $1 \sim 1.5 \text{ V}$  の値とよく一致する。

ON の状態になるとジュール加熱による温度上昇が認められ、ときには結晶状態に変化が起り、メモリーの現われることが説明される。我々はこのメモリー現象を

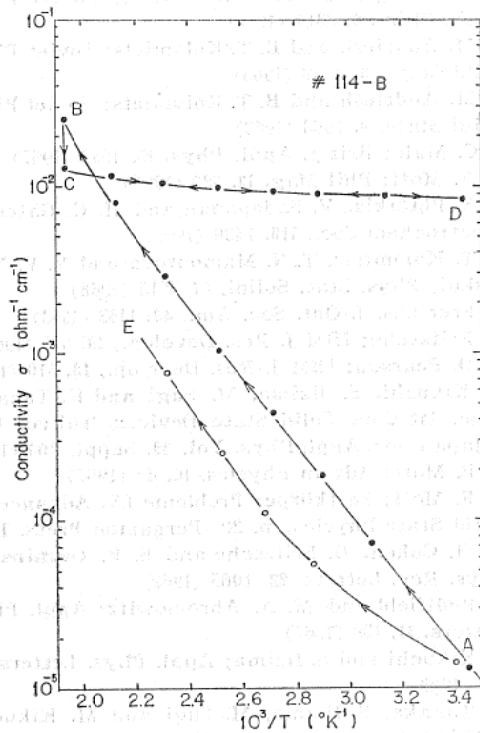


図 25

メモリー現象を示す試料の電気伝導度—温度特性  
(Hamaguchi, Sasaki and Nakai<sup>14)</sup>)

電気伝導度の温度特性を調べることによってうまく説明できることを見出した。図25は #114 ( $As_{50}Te_{40}Ga_{10}$ ) の試料における電気伝導度の温度依存性を調べた結果で、室温A点から出発して温度を徐々に上げてゆくと電気伝導度は AB 曲線に沿って変化する。  $T \approx 500^\circ K$  で数分間放置するとB点からC点へわずかに変化し、その後温度を下げてゆくと CD 曲線に沿って変化する。D点はA点にくらべ  $10^3$  倍くらい電気伝導度が高い。また室温と  $T=500^\circ K$  の間で温度を上下しても電気伝導度は CD 曲線に沿って変化しA点にはもどらない。図より明らかに曲線 AB の勾配は activation energy  $\Delta E=0.41$  eV を与え半導体的であるが、CD 曲線の勾配は殆んどゼロで金属的な電気伝導を示す。これらの結果をスイッチング特性と比較すれば次のようなことが言える。A点はこの素子の OFF 状態で、スイッチ ON になり current filament の温度上昇でB点あるいは、しばらくするとC点に来る。ここで current filament 部分の結晶化がすすみ、その部分の電気伝導は CD に相当するものとなる。CD の状態ではスイッチはおこらず電圧特性はオーミックである。A点に相当する OFF 状態を得るためには、この試料をもう一度高温  $300 \sim 400^\circ C$  に加熱し、再びガラス状にしておき水中に落として quench すればよい。その結果は室温で元の電気伝導度に近い値を示し、温度を上げてゆくと AB 曲線に近い AE 曲線に沿って変化

する。勿論この quench された試料はスイッチングを示す。

Kikuchi 等<sup>28,32,33)</sup> はガラス半導体の表面に 2本のタングステン線の針を立て、これに電流を流して、スイッチング特性やメモリー現象の実験を行なった。その結果によると (図26)、スイッチ ON の状態で両電極間に約  $200^\circ C$  のフィラメント H が形成され、しばらくすると陽極から陰極に向かって約  $80^\circ C$  のフィラメント L が移動し、それが陰極に到達するとメモリーが完成される (memory lock-on)。L, H 両方のフィラメントは結晶表面の変化として顕微鏡によって観測される。

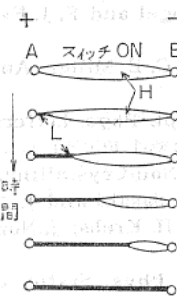


図 26

スイッチ ON してからメモリー Lock-on するまでの過程。Hは約  $200^\circ C$ 、Lは約  $80^\circ C$  のフィラメント。(Kikuchi et. al<sup>27)</sup>)

## 7. あとがき

ガラス半導体に関する種々の現象を、我々の研究を紹介しながら述べて来た。現在のところ、この領域の研究に関して将来性があると見て研究を続けている者と、頭からだめだときめつけて立入ろうとしない者の二つに分かれている。会社関係の人はこの対立する両者をしばらくの間見つめてやろうとしているように見受けられる。こういった日本の実情とは別に国外では、IBM の Instability のシンポジウム (1969年3月) をはじめとして1969年5月のニューヨークにおけるシンポジウム、昨秋のイギリスにおける国際会議さらに本年3月アメリカのテキサス州ダラスにおけるシンポジウムと会議の連続である。これほどかぎられたテーマで、かくも数々のシンポジウムが開かれた例は少ないように思われる。将来の展望としてはスイッチ回路、ゲート回路、論理回路、display 用など種々の応用が考えられる。この分野の見通しとしては、W. Paul (Harvard Univ.) が Physics Today, Oct., 1969, p. 97 に書いている解説が参考になると思う。

## 文 献

- 1) S. R. Ovshinsky; Phys. Rev. Letters, **21**, 1450 (1968)
- 2) A. D. Pearson, J. F. Dewald, W. R. Northover and W. F. Peck, Jr.; Adv. in Glass Technology (Plenum Press, Inc., Neu York, 1962) p. 357 同, Part 2, p. 145
- 3) J. F. Dewald, A. D. Pearson, W. R. Northover, and W. F. Peck, Jr.; J. Electrochem. Soc., **109**, 243C (1962)
- 4) B. T. Kolomiets and E. A. Lebedev; Radio Eng. Electronic Phys. **8**, 1941 (1963)
- 5) D. L. Eaton; J. Am. Ceram. Soc., **47**, 554 (1964)
- 6) R. W. Haisty and H. Krebs; J. Non-Crystalline, **1**, 399 (1969)
- 7) A. R. Hilton, C. E. Jones and M. Brau; Phys. Glasses, **7**, 105 (1966)
- 8) Energy Conversion Devices, Inc., Ovonic Threshold Switch
- 9) P. J. Walsh, R. Vogel and E. J. Evans; Phys. Rev., **178**, 1274 (1969)
- 10) A. D. Pearson and C. E. Miller; Appl. Phys. Letters, **14**, 280 (1969)
- 11) H. J. Stocker; Appl. Phys. Letters; **15**, 55 (1969)
- 12) 田中, 飯島, 杉, 菊池: 物性 1970年1月号, 10
- 13) J. T. Edmond; J. Non-Crystalline, **1**, 39 (1968)
- 14) C. Hamaguchi, Y. Sasaki and J. Nakai; 未発表
- 15) R. W. Haisty and H. Krebs; J. Non-Crystalline Solids, **1**, 427 (1969)
- 16) B. T. Kolomiets; Phys. Status Solidi, **7** 359, 713 (1964)
- 17) T. N. Vengel and B. T. Kolomiets; Soviet Phys. Tech. Phip., **2**, 2314 (1957)
- 18) A. M. Andriesh and B. T. Kolomiets; Soviet Phys. Solid State, **6**, 2652 (1965)
- 19) A. M. Andriesh and B. T. Kolomiets; Soviet Phys. Solid State, **5**, 1063 (1963)
- 20) J. C. Male; Brit J, Appl. Phys, **18**, 1543 (1967)
- 21) N. F. Mott; Phil Mag, **13**, 989 (1966)
- 22) N. S. Platakis, V. Sadagopan and H. C. Gatos; J. Electrochem Soc., **116**, 1436 (1969)
- 23) B. T. Kolomiets, T. N. Mamontova and V. V. Negreskul; Phys. Stat. Solidi, **27**, K15 (1968)
- 24) R. Frerichs, J. Opt. Soc. Am., **43**, 1153 (1953)
- 25) H. Fritzsche; IBM J. Res. Develop., **13**, 515 (1969)
- 26) A. D. Pearson; IBM J. Res. Develop., **13**, 510 (1969)
- 27) M. Kikuchi, S. Iizima, M. Sugi and K. Tanaka; Proc. 1st Conf Solid State Devices, Tokyo, 1969, J. Japan Soc. Appl. Phys, Vol. **39**, Suppl. 203 (1970)
- 28) N. F. Mott; Adv in Physics, **16**, 49 (1967)
- 29) N. F. Mott; Festkörper Probleme IX, Advances in Solid State Physics, p. 22 (Pergamon Press, 1969)
- 30) M. H. Cohen, H. Fritzsche and S. R. Ovshinsky; Phys. Rev. Letters, **22**, 1065 (1969)
- 31) D. Redfield and M. A. Abromowitz; Appl. Phys. Letters, **11**, 138 (1967)
- 32) M. Kikuchi and S. Iizima; Appl. Phys. Letters, **15**, 323 (1969)
- 33) K. Tanaka, S. Iizima, M. Sugi and M. Kikuchi; Solid State Comm. **8**, 75 (1970)