V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ 系ガラスの低温電気伝導

森 英嗣・坂田浩伸

東海大学工学部工業化学科, 259-12 神奈川県平塚市北金目 1117

Low-Temperature Electrical Conduction of V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ Glasses

Hidetsugu MORI and Hironobu SAKATA

Department of Applied Chemistry, Faculty of Engineering, Tokai University, 1117, Kitakaname, Hiratsuka-shi, Kanagawa 259-12

[Received March 8, 1994; Accepted June 14, 1994]

The dc electrical conductivity of annealed V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ glasses prepared by quenching was studied. In the high temperature range from room temperature to 473 K, conduction of annealed glasses was confirmed to be due to small polaron hopping. An increase in annealing time increased the glass density, and decreased the oxygen molar volume, resulting in a decrease in mean V-ion spacing. This decrease also caused an increase in polaron band width, and a decrease in hopping energy, W_H . At temperatures lower than room temperature, the relationship between $\log \sigma$ and $T^{-1/4}$ was linear. The conductivity analysis based on Mott's variable-range hopping (VRH) theory gave disorder energy, $W_D = 0.06-0.08$ eV (at 250 K), the density of the states, $N(E_F) = 1.26 \times 10^{21} - 9.30 \times 10^{22}$ cm⁻³·eV⁻¹ (at 250 K) and the mean distance in VRH, $R_{VRH} = (5.26-19.31) \times 10^{-1}$ nm (at 250 K). The fact that VRH takes place at such a high temperature as $T = 243-293$ K was explained by relatively large W_D .

Key-words: V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ glasses, Annealing, Oxygen ion molar volume, Small polaron hopping conduction, Polaron band-width, Variable-range hopping

1. 緒 言

遷移金属酸化物 (Transition Metal Oxide, 以下 TMO) ガラスにおける電気的性質についての報告は多数みられる^{1)~14)}. このうち TMO として V₂O₅ を主成分としたガラスの伝導機構は Mott と Austin^{15),16)} のスモールポロンホッピング (SPH) 理論に基づいて検討されている^{1)~14)}. 著者ら¹⁾は V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ 系ガラスの高温領域 (473 K~常温) における伝導機構の検討を行い, V₂O₅ > 50 mol% で断熱的 SPH, V₂O₅ < 50 mol% で非断熱的 SPH と認められ, 電気導電率 σ は移動度 μ で決定されると結論した.

一方, 2 成分系ガラスである V₂O₅-TeO₂ 系²⁾ 及び V₂O₅-Bi₂O₃ 系³⁾ における伝導機構の議論は高温から低温領域 (473~80 K) で検討され, 温度 $T = 100$ K 付近を境に伝導機構は SPH から広範囲ホッピング (variable-range hopping, 以下 VRH)¹⁷⁾ に移行すると結論している. また最近, 3 成分系 Bi₂O₃-SrO-V₂O₅ 系ガラス⁴⁾ においても $T < 340$ K で VRH の生ずることが見いだされている. しかし従来の 3 成分系テルライトガラス^{1),5)~8)} の伝導機構は高温領域 (473 K~常温) で議論されているものが多く, 低温領域 (常温以下) は着目されていない.

そこで本報では, 高温領域 (473 K~常温) における SPH 伝導機構について検討を行ったテルライトガラスとして V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ 系ガラス¹⁾ を取り上げ, このガラスに対して空气中で熱処理を施し, 熱処理効果の影響及び低温 (常温~200 K) における伝導機構について検討を行った.

2. 実験方法

ガラス試料は前報¹⁾の作製方法と同様にして作製した. 試薬は純度 99.9% V₂O₅, 99.9% Sb₂O₃ 及び 99.99% TeO₂ を用いこれらを所定量混合し 20 分間混練したものをパッチとした. これら各組成のパッチ (5 g) をうわ薬なし磁製るつぼの中に入れ電気炉を用いて大気中, 750°C で 1h 溶融した. その後, 溶融物を銅板プレスで急冷し, 厚さ 1 mm の試料ガラスを得た.

前報¹⁾の示差熱分析からガラス転移温度 T_g を測定し, この結果を考慮して熱処理における温度は T_g より低い 503 K と定めた. 熱処理時間は 6, 12, 24 及び 48 h とした. また, 熱処理の後には試料を自然放冷した. その後, X 線回折により非晶質の確認を行った. ガラスの直流電気抵抗は四探針法によって温度範囲 473~200 K で測定をした. 抵抗値から求めた直流電気導電率の精度は $\pm 0.1\%$ であった. 更に熱処理されたガラスの密度はゲルサック比重瓶を用いて測定した. 密度の測定精度は $\pm 0.01\%$ である.

3. 結果と考察

3.1 熱処理したガラスの高温における伝導機構

熱起電力の測定よりゼーベック係数は負を示したことから, 本系のガラスは n 型半導体と確認できた*. またイオ

* 熱処理 (6~48h) を行った 62V₂O₅·4Sb₂O₃·33TeO₂ ガラスの熱起電力の測定からゼーベック係数 Q は 473 K において $-195 \sim -192 \mu\text{V/K}$ を得た. これらの Q 値と熱処理しない 62V₂O₅·4Sb₂O₃·33TeO₂ ガラス¹⁾ の Q 値 (473 K において $Q = -192 \mu\text{V/K}$) を比較したところ Q 値の熱処理による変化は認められなかった. 著者ら¹⁸⁾は V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ ガラスにおいて Q 値とバナジウム還元分率 C_v の関係は Mackenzie と Allersma¹⁹⁾ の式 $Q = k/e \ln [(1-C_v)/C_v]$ で表せることを結論した. そこで本系の Q 値から C_v を求めたところ, 熱処理時間 6~48h で $C_v = 0.107 \sim 0.102$ を得た. 一方熱処理しない V₂O₅-Sb₂O₃-TeO₂ ガラス¹⁾ の C_v 値は酸化還元滴定より 0.102 を与えている. このことから本報のガラスの C_v 値は熱処理による影響がないと解釈できた. したがって本系のガラスの C_v 値は前報¹⁾の値を用いた.

ン伝導による直流分極は認められなかった．X線回折より熱処理されたガラスは非結晶を示した．

本系の T_g は $62V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 33TeO_2$ (mol%), $56V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 40TeO_2$ 及び $50V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 46TeO_2$ ガラスで $T_g = 237, 238$ 及び 243°C をそれぞれ得た¹⁾．図1に $62V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 33TeO_2$ ガラスの温度範囲 $30 \sim 450^\circ\text{C}$ における DTA-TG 曲線を示す．図より温度 237°C で T_g を得， 311°C で T_c (結晶化温度) を示した．またこの温度範囲での TG 曲線は変化しないと確認できた．

図2に導電率 σ と温度範囲 $T = 473 \sim 200\text{ K}$ との関係を示す．図より $\log \sigma T$ と $1/T$ の関係は二つの勾配を持つ直線を与えた．温度範囲 $473\text{ K} \sim \text{常温}$ において熱処理されたガラスの $\log \sigma T$ と $1/T$ の関係は前報¹⁾の V_2O_5 - Sb_2O_3 -

Fig. 1. DTA and TG curves for V_2O_5 - Sb_2O_3 - TeO_2 glass. $V_2O_5 : Sb_2O_3 : TeO_2 = 62 : 4 : 33$ mol%.

Fig. 2. Temperature dependence of dc conductivity for annealing glass system of $XV_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot (96-X)TeO_2$.
○: $X=62$ mol%, annealing time 48h, △: $X=56$ mol%, 6h,
□: $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 62TeO_2$, 12h.

TeO_2 系ガラスの $\log \sigma T$ と $1/T$ の関係と同様であることを確認した．したがって，前報¹⁾に示したガラスと同様に熱処理を行ったガラスにおいても $473\text{ K} \sim \text{常温}$ で伝導機構は SPH と推定できる．そこで熱処理したガラスの高温領域 ($473\text{ K} \sim \text{常温}$) における伝導機構を検討した．

Mott と Austin^{15),16)}によれば SPH における σ は次式で表現される．

$$\sigma = \frac{v_0 C(1-C)e^2}{kTR} \exp(-2\alpha R) \exp(-W/kT) \quad (1)$$

$$W = W_H + W_D/2, T > \Theta_D/2 \quad (2)$$

$$\sigma_0 = \frac{v_0 C(1-C)e^2}{kR} \exp(-2\alpha R) \quad (3)$$

ただし， v_0 : 光学フォノン定数， R : 遷移金属イオン間平均距離 ($R = (1/N)^{1/3}$, N : 遷移金属イオン状態密度)， C : 遷移金属イオン還元分率 ($C = C_v$, C_v : バナジウムイオン還元分率)， α : トンネル係数 (電子の波動関数の減衰率)， W : 活性化エネルギー， W_H : ポーラロンホッピングエネルギー， W_D : 不規則エネルギー， k : ボルツマン定数， Θ_D : デバイ温度．

ホッピングが断熱的であるとき (1) 式における α を無視できることから $\exp(-2\alpha R) \simeq 1$ と見なすことができ^{1),9),20)}

$$\sigma = \frac{v_0 C(1-C)e^2}{kTR} \exp(-W/kT) \quad (4)$$

と書ける．そこで本系のような熱処理したガラスにおいても $\exp(-2\alpha R) \simeq 1$ を確認するため遷移確率 $v_0 \exp(-2\alpha R)$ を計算した．その結果を表1に示す．結果は $62V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 33TeO_2$ ガラス (熱処理時間 $6 \sim 48\text{ h}$) で $(4.0 \sim 4.5) \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ を， $56V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 40TeO_2$ ガラス (熱処理時間 $6 \sim 12\text{ h}$) で $6.5 \times 10^{12} \text{ s}^{-1}$ を，そして $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 40TeO_2$ ガラス (熱処理時間 12 h) で 3.0×10^{11} をそれぞれ得た．

ここで $v_0 \exp(-2\alpha R)$ に含まれる v_0 値はデバイ温度 Θ_D を用いた式， $k\Theta_D = \hbar v_0$ ($\hbar$: プランク定数) より求めることができる^{1),6)~9)}． V_2O_5 - P_2O_5 系ガラス²¹⁾，アルカリシリケートガラス²²⁾の Θ_D 値は $340 \sim 500\text{ K}$ と報告されている．バナジウムを含むガラスの Θ_D 値を用いて v_0 値を求めると $10^{12} \sim 10^{13} \text{ s}^{-1}$ と見積もられている^{1),7),8),21)}．したがって， $V_2O_5 > 50$ mol% における $v_0 \exp(-2\alpha R)$ の v_0 項は 10^{12} s^{-1} と見なすことができ， $-2\alpha R$ 項は近似的に 0 と解釈できる．このことから $V_2O_5 > 50$ mol% におけ

Table 1. Physical Parameters of V_2O_5 - Sb_2O_3 - TeO_2 Glasses

Compositions (mol%)			Annealing time [h]	$v_0 \exp(-2\alpha R)$ [s^{-1}]	$\log v_0$ [Scm^{-1}]	A [$\text{K}^{1/4}$]	B [Scm^{-1}]	α [10^9 cm^{-1}]	$N(E_F)$ [$\text{cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$]	R_{VRH} [10^{-1} nm]	W_D [eV]
V_2O_5	Sb_2O_3	TeO_2									
62	4	33	48	4.5×10^{12}	4.5	60.0	13.0	2.3	9.30×10^{22}	5.36	0.06
62	4	33	24	4.5×10^{12}	4.5	58.5	12.6	9.0	1.74×10^{22}	5.56	0.07
62	4	33	12	4.0×10^{12}	4.5	56.6	10.0	4.1	1.00×10^{22}	5.26	0.07
62	4	33	6	4.0×10^{12}	4.5	40.0	18.1	3.6	1.03×10^{22}	8.66	0.06
56	4	40	12	6.5×10^{12}	4.3	24.0	18.1	2.1	6.20×10^{21}	11.18	0.07
56	4	40	6	6.5×10^{12}	4.3	17.0	14.8	0.9	1.69×10^{21}	19.31	0.07
34	3	62	12	3.0×10^{11}	3.5	57.0	5.9	4.1	1.26×10^{21}	14.14	0.08

る伝導機構は断熱的 SPH と考えられる。非断熱的 SPH における $\nu_0 \exp(-2\alpha R)$ は一般に断熱的 SPH よりも減少することが知られている^{1),6)~9)}。そこで本系の V₂O₅ < 50 mol% での $\nu_0 \exp(-2\alpha R)$ 値を確認したところ、この値は断熱的 SPH の値と比較して減少した。このことから本系の V₂O₅ < 50 mol% において非断熱的 SPH と考えられる。

また、伝導機構が断熱的 SPH であるとき(3)式の $\nu_0 C(1-C)e^2/kR$ 項は TMO 濃度にかかわらず変化しないと報告されている^{1),6)~9)}。表 1 に $\nu_0 C(1-C)e^2/kR$ の値を $\log \sigma_0$ として示す。V₂O₅ > 50 mol% において $\log \sigma_0$

Fig. 3. Relationship between $\log \sigma$ at $T=423$ K and W for annealing glass system of $XV_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot (96-X)TeO_2$.
 $X=62$ mol% : ● 48h, ○ 24h, ○ 12h, ○ 6h;
 $X=56$ mol% : ● 12h, ● 6h; ● : $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 62TeO_2$ glass.

値は V₂O₅ 濃度による変化が少なく一定値を示した。一方 V₂O₅ < 50 mol% において $\log \sigma_0$ 値は減少した。V₂O₅ > 50 mol% において R 値の増加は σ_0 値の変化をもたらすと考えられる。しかしこの濃度範囲では $\nu_0 C(1-C)e^2/kT$ に含まれる ν_0 項が σ_0 値に支配的となる(表 1)。このことから σ_0 は R 値の変化に影響されないと解釈できる。しかし V₂O₅ < 50 mol% において σ_0 値は減少した。これは V₂O₅ < 50 mol% における σ_0 に含まれる $\nu_0 \exp(-2\alpha R)$ 項が V₂O₅ 濃度の低下に伴い減少したためと考えられる。

σ_0 値の検討から断熱的 SPH において σ は W にのみ依存すると解釈できる^{1),6)~9)}。したがって、(1)式の $\log \sigma$ と W の関係は直線的となり、傾きは $-1/2.303 kT$ となるはずである^{1),6)~9)}。図 3 に 423 K における $\log \sigma$ と W の関係を示す。図より V₂O₅ = 56 及び 62 mol% で断熱的 SPH を満足する勾配 ($-1/2.303 kT$) が得られ、直線より求めた温度 T は 423 K を与え実験値 $T=423$ K と一致した。一方、V₂O₅ = 34 mol% におけるプロットはこの傾きからずれたため非断熱的 SPH と解釈された。これは非断熱的 SPH における σ_0 値が V₂O₅ 濃度の低下にともない急激に減少するため図 3 の傾き $-1/2.303 kT$ からずれると説明できる。

以上 $\nu_0 \exp(-2\alpha R)$ と V₂O₅ 濃度の関係(表 1), $\log \sigma_0$ と V₂O₅ 濃度の関係(表 1) 及び $\log \sigma$ と W の関係(図 3) の検討より、本系のような熱処理を行ったガラスにおいても未処理の場合¹⁾と同様 V₂O₅ = 56, 62 mol% で断熱的 SPH, V₂O₅ = 34 mol% で非断熱的 SPH を示すと結論できた。

3.2 熱処理効果

温度範囲 473~373 K における W 値と熱処理時間の関係を図 4 (a) に示す。図より熱処理時間 (6~48h) の増加

Fig. 4. (a) Relationship between W and annealing time for $XV_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot (96-X)TeO_2$ glasses.
 ○ : $X=62$ mol%, △ : $X=56$ mol%, □ : $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 62TeO_2$ glass.
 (b). Effect of annealing time on conductivity, σ , for $62V_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot 33TeO_2$ glass.
 ○ : $T=473$ K, ● : $T=463$ K, ● : $T=423$ K, ● : $T=250$ K, △ : $50Nb_2O_5 \cdot 20V_2O_5 \cdot 30P_2O_5$ glass ($T=523$ K).²³⁾
 (c). Effect of annealing time on density, d , for $XV_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot (96-X)TeO_2$ glasses.
 ○ : $X=62$ mol%, △ : $X=56$ mol%, □ : $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 62TeO_2$ glass.

に伴い W 値は減少した. $62\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 33\text{TeO}_2$ ガラスの σ と熱処理時間の関係を図 4 (b) に示す. 図より 473 K における σ 値は $\sigma = 1.7 \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を示し熱処理時間 (6~48h) に対する変化は見られなかった. 一方, 463 K において $\sigma = (1.0 \sim 1.6) \times 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を, また 423 K では $\sigma = (2.0 \sim 5.0) \times 10^{-4} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を与え, 熱処理時間の増加に伴い σ 値は上昇した. これは伝導に寄与する W 値が熱処理時間 (6~48h) に伴い減少 ($62\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 34\text{TeO}_2$ ガラスにおいて $W = 0.37 \sim 0.34 \text{ eV}$) するため σ 値が上昇したと解釈できる. また $T = 250 \text{ K}$ においても σ 値は 6~48h で $\sigma = (3.2 \sim 6.3) \times 10^{-7} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を与え熱処理時間の増加に伴い σ 値は上昇した. しかし吉田らの $50\text{Nb}_2\text{O}_3 \cdot 20\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 30\text{P}_2\text{O}_5$ (mol%) 系結晶化ガラス²³⁾ における σ 値 ($T = 523 \text{ K}$) の熱処理時間による変化は 0~48h で $10^{-6} \sim 10^{-3} \text{ S} \cdot \text{cm}^{-1}$ を得ており (熱処理温度 973 K), σ は熱処理時間の増加に伴い 3 けた増加している. この σ 値の上昇は熱処理時間の 0~48h に伴ってガラスが結晶化したためと報告されている²³⁾. 本系のガラスにおける熱処理は T_g 以下 ($T_g = 503 \text{ K}$) なので熱処理による σ 値の変化は吉田ら²³⁾ のガラスと比較して小さく, ガラスの熱処理効果は少ないと考えられる.

ここで W 値の熱処理効果について検討する. まず本報のガラスの $T = 293 \text{ K}$ における密度, d , と熱処理時間の関係を図 4 (c) に示す. 図より各 V_2O_5 濃度で熱処理時間の増加に伴い d 値は増大すると確認できた. このことは熱処理によってガラス構造が熱処理前よりも緻密化することを示唆する. そこでガラス構造を酸素イオン体積 (V_0^*) の見地から考察する.

V_0^* は次式で表現できる^{1), 7), 8), 24)~27)}.

$$V_0^* = \frac{(M_{\text{V}_2\text{O}_5} - 16C_V)X + M_{\text{TeO}_2}Y + M_{\text{Sb}_2\text{O}_3}Z}{d\{(5 - C_V)X + 2Y + 3Z\}} \quad (5)$$

ここで M は分子量, X, Y 及び Z は $\text{V}_2\text{O}_5, \text{TeO}_2, \text{Sb}_2\text{O}_3$ のモル分率, C_V はイオン還元分率 (前報¹⁾ の値を用いた) をそれぞれ表す.

図 5 に V_0^* と V_2O_5 の関係を示す. 図より熱処理時間 12 h のガラスにおいて V_0^* は未処理ガラス¹⁾ より小さい値を示したことより, 熱処理に伴いガラス構造は熱処理前よりも緻密化していると確認できた. このことから熱処理による W 値の低下の原因として電子の $\text{V}^{5+} - \text{O} - \text{V}^{4+}$ 間でホッピングする距離, R , が熱処理によって減少すると考えられる. そこでバナジウム平均イオン間距離 R と熱処理時間の関係を求め, 図 6 に示した. 図より各 V_2O_5 濃度において熱処理時間の増加に伴い R 値は減少した. この R 値の変化は重なり積分 (ポーラロンバンド幅), J , に影響する^{1), 7), 8), 10)}.

断熱的 SPH において W は J を用いて

$$W - W_D/2 \simeq W_H = 1/2 W_P = 1/2 (W_P' - 2J) \quad (6)$$

と表現できる^{28)~30)}. ここで, W_P はポーラロン結合エネルギー, W_P' は最大ポーラロンエネルギーを示す. $1/2 W_P'$ は近似的にガラスの最大 W_H 値に等しい¹⁰⁾. 前報¹⁾ において $1/2 W_P'$ は 0.49 eV を得ている. 本系は前報と同じ

Fig. 5. Effect of V_2O_5 content on oxygen molar volume V_0^* . $\circ$: non annealing glass,¹⁾ $\bullet$: annealing time 12h.

Fig. 6. Relationship between R and annealing time for $X\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 4\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot (96 - X)\text{TeO}_2$ glasses. $\circ$: $X = 62 \text{ mol}\%$, $\triangle$: $X = 56 \text{ mol}\%$, $\square$: $34\text{V}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{Sb}_2\text{O}_3 \cdot 62\text{TeO}_2$ glass.

系であることから本系の J の議論において $1/2 W_P' = 0.49 \text{ eV}$ と定めた.

一方, 非断熱的 SPH においては

$$W - W_D/2 \simeq W_H = 1/2 W_P' \quad (7)$$

と表せる^{28)~30)}. 各 V_2O_5 濃度に対する W_D 値は低温における電気伝導 (3.3 節) より実験的に求め (表 1), この値を用いて (2) 式より $T = 473 \sim 373 \text{ K}$ における W_H 値を求めた. これによって (6) 式より J を見積もることができた.

図 7 に熱処理 0h¹⁾ と熱処理時間 12h のガラスの J と R の関係を示す. 図より熱処理したガラスの J 値は熱処理 0h のそれよりも増加した. この J 値の増加はホッピングの容易さを表す^{1), 7), 8)}. 同図に W_H と R の関係を示した. 図より R の増加に伴い W_H 値は増加し熱処理時間の増加とともに W_H は減少した.

以上の検討より熱処理によってガラス構造は熱処理前よりも緻密になり (図 5), この影響で R 値の減少 (図 6) および J 値の増加 (図 7) によって W に含まれる W_H 値が減少すると結論できた.

3.3 低温における伝導機構

図 2 の $\log \sigma T$ と $1/T$ の関係から $\text{V}_2\text{O}_5 = 62, 56$ 及び $34 \text{ mol}\%$ において温度範囲 473~200 K で直線の勾配の変化が認められた. 従来の報告でも $\text{V}_2\text{O}_5 - \text{TeO}_2$ 系ガラス²⁾ 及

Fig. 7. Effect mean V ion spacing R on the electronic overlap integral and hopping energy W_H for $XV_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot (96-X)TeO_2$ glasses. $\circ$: non annealing glass,¹⁾ $\bullet$: annealing time 12h. $X=62$ mol%: $\bullet$ 48h, $\odot$ 24h, $\ominus$ 12h, $\bullet$ 6h; $X=56$ mol%: $\triangle$ 12h, $\blacktriangle$ 6h; $\blacksquare$: $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 62TeO_2$ glass, 12h.

び V_2O_5 - Bi_2O_3 系ガラス³⁾において $T=473 \sim 80$ K の領域で直線の勾配の変化が観測されている。この原因は伝導機構が温度の低下とともに SPH から VRH に移行するためと結論されている^{2),3)}。このようなことから本系のような 3 成分系ガラスにおいても図 2 の勾配が変化するのは SPH から VRH に移行しているものと考えられる。そこで本系の温度範囲 ($T=320 \sim 200$ K) における VRH 理論¹⁷⁾の適用可能性を検討した。VRH 伝導機構における導電率 σ と温度 T の関係は次式で表現できる^{4),11),12)}。

$$\sigma = B \exp(-A/T^{1/4}) \quad (8)$$

ここで

$$A = 2.06[\alpha^3/kN(E_F)]^{1/4} \quad (9)$$

$$B = [e^2/2(8\pi)^{1/2}v_0][N(E_F)/\alpha kT]^{1/2} \quad (10)$$

で与えられ、 $N(E_F)$ は Fermi レベルにおける電子の状態密度を α は電子の局在状態における波動関数の広がり方をそれぞれ示す。また v_0 は天野ら⁴⁾、坂田ら¹¹⁾の 3 成分系ガラスの値 ($v_0=10^{13} \text{ s}^{-1}$) を考慮し、本系においてもこの値を用いた。

図 8 に $320 \sim 200$ K における $\log \sigma$ と $T^{-1/4}$ の関係を示す。図より $T >$ 常温において $\log \sigma$ と $1/T^{1/4}$ の関係は急激な勾配を示している。しかし温度の低下に伴い各 V_2O_5 濃度でこの勾配は小さくなることが認められた。また温度 $T=253$ K 付近で $V_2O_5=62$ mol% の直線と $V_2O_5=56$ mol% の直線との交差が見られる。これは $V_2O_5=62$ mol% のガラスにおける SPH 伝導機構が $V_2O_5=56$ mol% のそれよりも低い温度 ($T=243$ K) まで起こっているためと解釈できる。同様の現象は Bi_2O_3 - SrO - V_2O_5 系ガラス⁴⁾においても確認されている。

低温における $\log \sigma$ と $T^{-1/4}$ の関係から回帰直線を求め同図に示した。回帰直線と実験データとの相関性を相関係数 r を用いて検討したところ、各 V_2O_5 濃度において $r^2=0.9060 \sim 0.9631$ を得た。回帰直線より得られた傾き A 及び B の値を表 1 に示す。 A の温度範囲は $V_2O_5=62$ mol% で $243 \sim 200$ K, 56 mol% で $273 \sim 200$ K 及び 34 mol% で $293 \sim 240$ K をそれぞれ示した。これらの温度範囲において伝導機構は VRH によるものと考えられる。得られた

Fig. 8. Plot of $\log \sigma$ versus $1/T^{1/4}$ at low temperature for $XV_2O_5 \cdot 4Sb_2O_3 \cdot (96-X)TeO_2$ glasses. $\circ$: $X=62$ mol%, annealing time 48h, $\triangle$: $X=56$ mol%, 6h, $\square$: $34V_2O_5 \cdot 3Sb_2O_3 \cdot 62TeO_2$ glass, 12h. The lines are the regression lines calculated using the least square method, $\circ$: $r^2=0.9269$, $\triangle$: $r^2=0.9060$, $\square$: $r^2=0.9631$, (r : correlation coefficient).

A 及び B から (9) 式及び (10) 式に含まれる α と $N(E_F)$ を見積もることができる。更にこれらの値から VRH におけるホッピング距離 R_{VRH} と不規則エネルギー W_D を次式により算出することができる。

$$R_{VRH} = [9/8 \pi \alpha N(E_F) kT]^{1/4} \quad (11)$$

$$W_D = 3/[4 \pi (R_{VRH})^3 N(E_F)] \quad (12)$$

(12) 式の W_D は VRH におけるホッピングエネルギーを表す。しかし低温においてポーラロンの結合エネルギーが W_D よりも小さくなり、そのため W に含まれる W_D が優勢になる^{2)-4),11),12)}。したがって、(12) 式によって W_D を評価できる。

$T=250$ K として見積もった α , $N(E_F)$, R_{VRH} 及び W_D の値を表 1 に示す。表 1 より $N(E_F)$ 値は $V_2O_5=34 \sim 62$ mol% の範囲で $N(E_F)=1.26 \times 10^{21} \sim 9.30 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ となり、 V_2O_5 濃度の上昇とともに $N(E_F)$ は増加した。 V_2O_5 - TeO_2 系ガラス²⁾において $N(E_F)$ 値は $1.83 \times 10^{21} \sim 7.62 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ($V_2O_5=50 \sim 80$ mol%) を得、一方、 V_2O_5 - Bi_2O_3 系ガラス³⁾においては $N(E_F)=6.70 \times 10^{21} \sim 9.01 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ ($V_2O_5=80 \sim 95$ mol%) と報告されている。これらの値と本系の $N(E_F)$ 値を比較すると $V_2O_5=34 \sim 62$ mol% においてほぼ同程度の値が得られていると確認できた (表 1)。また熱処理時間 (6~48h) の影響については $V_2O_5=62$ mol% で $1.00 \times 10^{22} \sim 9.30 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3} \text{ eV}^{-1}$ を得、大幅な変化は見られなかった。また $V_2O_5=62$ mol% において (8) 式の A , B 値は熱処理時間 (6~48h) によって影響されないことを確認した。この結果は低温においても熱処理による導電率の変化の小さいことを説明している (図 4 (b))。

Mott¹⁷⁾は VRH の起こる条件として $\alpha R_{VRH} \gg 1$, $W_D \gg kT$ ($=0.02 \text{ eV}$, $T=250 \text{ K}$) を満足しなければならないことを要請している。本系の αR_{VRH} 及び W_D 値からこの要請を検討したところ、 $T=250$ K において $\alpha R_{VRH}=6.9 \sim 17.4$ を得、また $W_D=0.06 \sim 0.08 \text{ eV}$ を与えた。この結果

から本系の3成分系ガラスにおいても上記の条件を満足することを確認し、 $V_2O_5=34\sim 62\text{ mol}\%$ において $T=293\sim 200\text{ K}$ の温度領域でVRHが起きていると結論できた。

本系のVRHの起こる温度は従来のテルライトガラス、例えば $V_2O_5\text{-TeO}_2$ 系ガラス²⁾と比較してかなり高温付近であると確認された。 $V_2O_5\text{-TeO}_2$ 系において伝導機構は $T=100\text{ K}$ 以下でSPHからVRHに移行している²⁾。本系のVRHは293 K付近から現れている。常温付近からVRHの現れるガラスとしては $Bi_2O_3\text{-SrO-V}_2O_5$ 系ガラス⁴⁾及び $Sb_2O_3\text{-SrO-V}_2O_5$ 系¹¹⁾が報告されている。この原因として W_D が大きい値を示すため($W_D=0.09\sim 0.22\text{ eV}$ ^{4),11)}、常温付近で W_D が伝導機構に関与すると解釈されている^{4),11)}。本系と従来のテルライトガラスとの W_D 値を比較した場合、 $V_2O_5\text{-TeO}_2$ 系ガラス²⁾の W_D は $0.04\sim 0.05\text{ eV}$ を与えており、本系の W_D 値($=0.06\sim 0.08\text{ eV}$)より小さい。このことから $T>100\text{ K}$ における伝導機構は W_D に支配されにくいと解釈できる。結局、本系の W_D が $V_2O_5\text{-TeO}_2$ 系ガラス²⁾より大きい値を示すため常温付近($T<293\text{ K}$)において伝導機構に支配的となり、VRHが観測されると解釈できる。

4. 結 論

$V_2O_5\text{-Sb}_2O_3\text{-TeO}_2$ 系ガラスを熱処理し、熱処理効果と温度範囲473~200 Kにおける導電率と伝導機構について検討し、以下の結論を得た。

(1) T_g 以下での熱処理においてガラスの導電率は、熱処理時間(6~48h)にはほとんど影響しなかった。本系の熱処理ガラスは高温領域($T=473\text{ K}\sim$ 常温)においてスモールポーラロンホッピング伝導機構であると解釈された。

(2) 熱処理時間の増加に伴い密度 d は増大し酸素イオンモル体積(V_O^*)が減少した。このことからホッピング距離 R の減少が確認され、重なる積分(ポーラロンバンド幅 J)の増加によりホッピングエネルギーは減少すると解釈された。

(3) 低温領域($T=293\sim 200\text{ K}$)において伝導機構は広範囲ホッピング(VRH)によるものと結論できた。温度 $T=293\sim 200\text{ K}$ でVRH伝導が現れた原因として、この温度範囲において W_D が伝導機構に支配的になるためと解釈できた。 $62V_2O_5\cdot 4Sb_2O_3\cdot 33TeO_2$ ガラスの $N(E_F)$

値は熱処理時間6~48hで $(1.00\sim 9.30)\times 10^{22}\text{ cm}^{-3}\cdot\text{eV}^{-1}$ を得、熱処理による $N(E_F)$ 値の大幅な変化は認められなかった。

文 献

- 1) H. Mori, T. Kitami and H. Sakata, *J. Non-Cryst. Solids*, **168**, 157-66 (1994).
- 2) V. K. Dhawan, A. Mansingh and M. Sayer, *J. Non-Cryst. Solids*, **51**, 87-103 (1982).
- 3) A. Ghosh and B. K. Chaudhuri, *J. Non-Cryst. Solids*, **83**, 151-61 (1986).
- 4) 天野正武, 坂田浩伸, 田中和洋, 平山 達, *J. Ceram. Soc. Japan*, **102**, 424-29 (1994).
- 5) N. Lebrun, M. Lévy and J. L. Souquet, *Solid State Ionics*, **40/41**, 718-22 (1990).
- 6) 平島 碩, 川口卓男, セラミックス論文誌, **97**, 1144-49 (1989).
- 7) 森 英嗣, 北見高志, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 347-53 (1993).
- 8) 森 英嗣, 五十嵐 淳, 坂田浩伸, *J. Ceram. Soc. Japan*, **101**, 1351-57 (1993).
- 9) 平島 碩, 三橋 実, 吉田哲郎, 窯協, **90**, 411-19 (1982).
- 10) H. Hirashima, D. Arai and T. Yoshida, *J. Am. Ceram. Soc.*, **68**, 486-89 (1981).
- 11) 坂田浩伸, 天野正武, 石黒隆之, 平山 達, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 1398-404 (1992).
- 12) L. Murawski, C. H. Chung and J. D. Mackenzie, *J. Non-Cryst. Solids*, **32**, 91-104 (1979).
- 13) K. Shimakawa, *Phil. Mag.*, **60**, 377-89 (1989).
- 14) 平島 碩, セラミックス論文誌, **97**, 400-02 (1989).
- 15) N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **16**, 49-144 (1967).
- 16) I. G. Austin and N. F. Mott, *Adv. Phys.*, **18**, 41-102 (1969).
- 17) N. F. Mott, *Phil. Mag.*, **19**, 835-52 (1969).
- 18) H. Mori and H. Sakata, submitted to *J. Mater. Sci.*
- 19) T. Allersma and J. D. Mackenzie, *J. Chem. Phys.*, **47**, 1406-09 (1967).
- 20) M. Sayer and A. Mansingh, *Phys. Rev. B*, **6**, 4629-43 (1972).
- 21) M. B. Field, *J. Appl. Phys.*, **40**, 2628-32 (1969).
- 22) H. Nasu, K. Hirao and N. Soga, *J. Am. Ceram. Soc.*, **64**, C63-64 (1981).
- 23) 吉田哲郎, 松野吉弥, 榎野俊雄, 日化, **1981**, 1589-94.
- 24) H. Hirashima, H. Kurokawa, K. Mizobuchi and T. Yoshida, *Glastech. Ber.*, **61**, 151-56 (1988).
- 25) 平島 碩, 田中富貴子, セラミックス論文誌, **97**, 1150-54 (1989).
- 26) 内藤 孝, 滑川 孝, 加藤 明, 前田邦裕, *J. Ceram. Soc. Japan*, **100**, 685-90 (1992).
- 27) C. F. Drake, J. A. Stephan and B. Yates, *J. Non-Cryst. Solids*, **28**, 61-65 (1978).
- 28) T. Holstein, *Ann. Phys. (N. Y.)*, **8**, 343-89 (1959).
- 29) L. Friedman and T. Holstein, *Ann. Phys. (N. Y.)*, **21**, 494-549 (1963).
- 30) M. Sayer and A. Mansingh, *J. Non-Cryst. Solids*, **58**, 91-98 (1983).