カルコゲン系液体半導体

——金属・非金属転移の熱力学的検証——

柿 沼 藤 雄* 鈴木 謙 爾**

1. は じ め に

電気伝導性を示す液体は、導電率 σ の大きさと温度依存性によって、metallic, semimetallic と semiconducting の3つのグループに分類される⁽¹⁾。このうち metallic に分類される液体は液体金属と呼ばれ、 σ の温度係数の符号が負であり、大部分の液体金属の σ の値は 500 kS/m 以上である。一方、semimetallic と semiconducting に分類される液体の σ の温度係数の符号は正であり、液体半導体と呼ばれている。semiconducting 液体の σ は固体半導体と同様にアレニウス型の温度依存性を示すが、semimetallic 液体の σ はアレニウス型からずれて緩やかな温度変化をする。semimetallic 液体の σ の値はおおよそ 50~500 kS/m の範囲にあり、semiconducting 液体の σ の値はだいたい 50 kS/m 以下である。

典型的な半導体である Ge や Si は融解時に金属へと転移するが、S, Se および Te のカルコゲンは融解後も半導体的性質を示す⁽²⁾⁻⁽⁴⁾。金属とカルコゲンの二元系の多くは M_2X , MX あるいは M_2X_3 (M: 金属, X: カルコゲン) の組成に化合物を有し⁽⁵⁾、これらのカルコゲン化合物液体も半導体的性質を示す⁽⁶⁾。semiconducting 液体に分類されるカルコゲン化合物液体では、温度の上昇とともに σ がアレニウス型の温度変化からのずれを示し、非金属・金属転移が生起する。カルコゲン系液体半導体の電子状態の変化は結合状態の変化あるいは構造変化に起因することは明らかであるが、変化の機構は結合様式や秩序構造に依存している。ここではカルコゲン系合金液体の熱力学的性質の温度や組成依存性に結合の

様式や構造変化がどのように反映されているかを述べ、また、中性子回折実験により直接構造を観察した結果を踏まえて、カルコゲン系液体半導体の金属・非金属転移と構造変化について紹介する。

2. カルコゲン系液体半導体の熱力学的性質

Se と Te は同じ結晶構造を持つが、融解後は Se が semiconducting な性質を保持するのに対して、Te は semimetallic な性質を示す。金属・カルコゲン二元合金系の電子的性質は固体化合物に一致する組成に極値を持ち、化合物形成が電子状態を規定していることは明らかである。熱力学的性質の温度・組成依存性には金属-Te 系と金属-Se 系で異なる振舞いが見られ、構造変化の機構が異なることを示唆している。そこで、カルコゲン系液体半導体をカルコゲン-カルコゲン系、金属-Te 系、金属-Se 系に分けて熱力学的性質の特徴について述べる。

(1) カルコゲン-カルコゲン系

単純液体金属の定圧比熱 C_p は約 $29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で温度変化をほとんど示さないが、図 1⁽⁷⁾ に示されるように液体 Se-Te 系の C_p は値も温度変化も大きい。Te の C_p は融点直上で $42.7 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ で温度の上昇とともに減少する。一方、Se の比熱は融点直上で $35.1 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ ではじめは温度の上昇により緩やかに減少するが、693 K 付近で極小を取り、さらに温度が上昇すると増加する。Se や Te が比較的単調な温度変化を示すのに対して、液体 Se-Te 系の定圧

* 新潟薬科大学講師；情報処理教育研究施設(〒950-21 新潟市上新栄町5-13-2)

** 東北大学教授；金属材料研究所

Chalcogenide Liquid Semiconductors Thermodynamic Characterization of Metal-Nonmetal Transition; Fujio Kakinuma*, Kenji Suzuki** (*Niigata College of Pharmacy, Niigata. **Institute for Materials Research, Tohoku University, Sendai)

Keywords: liquid semiconductor, chalcogenides, metal-nonmetal transition, specific heat, thermal expansion, electrical conductivity
1993年6月15日受理

図1 液体 Se-Te 系の定圧比熱.

比熱はセレン濃度が20原子%から60原子%の組成範囲で温度依存性にピークを持つ大きな温度変化を示す. Se 濃度の増加とともに極大を示す温度は高温側に移り, 極大での比熱の値はわずかに減少していく. Te および $\text{Te}_{0.9}\text{Se}_{0.1}$ では融点直上から比熱は減少するが, 比熱の Se 濃度に対する系統的な変化から, これらの液体では極大が融点以下の温度に存在することが推察できる. これらの液体では過冷却状態が広い温度範囲にわたるので, 混合法による比熱の測定が試みられ, 過冷却状態で大きな比熱を持つことが見だされている⁽⁷⁾. 土屋は交流法で過冷却状態の Te の比熱測定を行い, 620 K 付近に極大を持つことを報告している⁽⁸⁾.

液体 Se-Te 系の密度は Thurn と Ruska⁽⁹⁾によって測定されており, これから求められた熱膨張係数 α_p ⁽¹⁰⁾は, 図2に示されるように, 極小を持つ大きな温度変化を示し, ある温度・組成範囲で符号が負になる領域を持つ. これは, 温度の上昇により結合状態あるいは構造が変化して体積が収縮することを意味する. 一方, 液体 Se-Te 系の等温圧縮率 κ_T は定圧比熱と同様な極大を持つ温度変化をする⁽¹¹⁾. 組成依存性において, 等温圧縮率の過剰な値 $\Delta\kappa_T$ を $\Delta\kappa_T = \kappa_T^{\text{ex}} - \{(1-c')\kappa_T^{\text{Se}} + c'\kappa_T^{\text{Te}}\}$ で定義すると, 図3に見られるように, $\Delta\kappa_T$ は正の値を持つ†. 液体 Se-Te 系の定圧比熱, 熱膨張係数そして等温圧縮率は極小あるいは極大を取る大きな温度変化を示し, それらが極値を取る温度はほぼ一致している.

定圧比熱, 熱膨張係数そして等温圧縮率から熱力学的関係式 $C_V = C_P - TV\alpha_p^2/\kappa_T$ を用いて求められた液体 Se-Te 系の定積比熱は⁽⁷⁾, 図4に示されるように定圧比熱よりも2か

† ここで c' は体積分率である.

図2 液体 Se-Te 系の熱膨張係数.

ら $3 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 程度値が小さいものの, その温度および組成変化は定圧比熱と同様な振舞いを示す. これは, 熱膨張係数と等温圧縮率の温度変化はともに大きく相殺するために $TV\alpha_p^2/\kappa_T$ の値ならびに温度変化のいずれも小さくなるためである. 定積比熱の温度および組成依存性は, 液体 Se-Te 系の異常な比熱の振舞いが構造変化によるものであることを示している.

液体 Se-Te 系の導電率⁽¹²⁾の温度依存性から液体 Se-Te 系は3つの領域に分けられる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾. 1つの領域では Te 的な振舞いが見られ, 他の2つの領域では活性化エネルギーの異なる半導体的振舞いを示す. 図5はこれらの領域間の転移

図3 液体 Se-Te 系の等温圧縮率.

図4 液体 Se-Te 系の定積比熱.

温度を状態図に示したものである．また，図中の曲線は定圧比熱の等値曲線である．図から明らかなように，金属化の起こる温度と比熱の極大が重なっており，構造変化の最も活発な状態で金属化が起ることを示している．

Se は融点直上では原子数が 10^5 程度の長い鎖状構造を持ち，鎖の長さは温度の上昇とともに短くなっていく⁽¹⁵⁾．高温での Se の比熱の温度依存性は，Se 鎖が切断されて鎖端にダングリングボンドが生成される結合状態の変化による寄与で説明できる⁽⁷⁾．Te では鎖内と鎖間の相互作用の大きさが同程度であるため，融解時に孤立電子対とダングリングボンドとの相互作用により共有結合で結ばれた 3 配位の構造が出現して金属的な性質を帯びるようになる⁽¹⁶⁾．Semiconducting 領域にある Se-Te 液体は Se と Te の混合鎖からなり，Se と同様な結合状態の変化が主として比熱に寄与している．結合が切れることによる比熱への寄与 ΔC_p は磁化率から求められた単位温度当りのダングリングボンドの増加数

図5 Se-Te 系の状態図.

図6 不対電子形成の比熱への寄与の理論値と実験結果の比較.

とその活性化エネルギーとから見積もることができる．その温度変化は，図 6 に示されるように，低温では実験結果とよい一致を示すが，高温になると実験値の方がより急に大きくなる．ここで ΔC_p の実験値は温度変化を比較するために 973 K での計算値と一致するように比熱の実験値から一定の値を差し引いて求めた．この実験値が計算値とずれ始める温度は熱膨張係数の符号が正から負に変化する温度に近く，体積の収縮を伴う結合状態の変化による寄与が比熱に加わることを示している．液体 Se-Te 系の比熱は，Te 濃度の増加あるいは温度の上昇によって局所的な構造が Se 的な構造から Te 的な構造に変化する結合状態の変化を反映している．

(2) 金属-Te 系

金属と Te の液体二元合金系では，固体で化合物が存在す

る組成で電子的性質が極値を取る異常な振舞いを示す。そして金属-Te 化合物液体は低温では半導体的性質を示し、温度の上昇あるいは組成の変化によって金属・非金属転移を起こす。金属-Te 系液体の電子的性質は詳しく調べられており、特に、In-Te 系と Tl-Te 系が良く調べられている。In と Tl は同族であるにもかかわらず、In-Te 系と Tl-Te 系の電子的性質や熱力学的性質はかなり異なった温度および組成変化を示す。前川ら⁽¹⁷⁾⁽¹⁸⁾はこれらの系の混合のエントルピーが In_2Te_3 あるいは Tl_2Te で負の極小を取ることを見だし、液体状態でそれらの短距離秩序が存在することを示唆している。導電率や磁化率の組成依存性においても対応する組成で極小が見られる⁽¹⁹⁾⁽²⁰⁾。電子的性質の温度変化を見ると、 In_2Te_3 では大きな温度変化を示すのに対して Tl_2Te では温度変化は小さい。この違いは異種原子間の結合の性格と密接に関係しており、これらの系は結合の性格と熱力学的性質の関係を調べるのに適している。

図 7 と図 8 に示されるように⁽²¹⁾、 In_2Te_3 の定圧比熱は極大を持つ大きな温度変化を示すのに対して、 Tl_2Te の定圧比熱は単純金属の値 ($\sim 29 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$) に比べれば大きい、 In_2Te_3 に比べると値も温度変化もかなり小さい。また、図 9 に見られるように⁽²²⁾、In-Te 系と Tl-Te 系では組成依存性にかなり違いが見られるが、両系ともに In_2Te_3 と Tl_2Te の化学量論的組成に比熱の極大があり、構造変化が化学量論的組成で最も大きいことを示している。

金属-Te 二元合金液体の合金化による原子体積の変化 ΔV を $\Delta V = V_{\text{alloy}}^{\text{ex}} - \{(1-c)V_{\text{M}} + cV_{\text{X}}\}$ で定義すると、In-Te、Tl-Te、Ga-Te、Sb-Te など多くの系で ΔV は正である⁽²³⁾。ここで、 c はカルコゲンの濃度を表す。これらの系のうち、結合

図 7 液体 In_2Te_3 の定圧比熱.

の性質が共有結合的である液体は極値を取る異常な温度変化を示すが、イオン性の強い液体の密度は温度に対して直線的な変化をする。液体 In_2Te_3 合金の密度は液体 Se-Te 系と同様に体積の収縮を伴う大きな温度変化を示し、図 10 に示されるように、熱膨張係数が負になる温度・組成範囲が現れる⁽²⁴⁾。一方、液体 Tl-Te 系の密度は温度に対して直線的振舞いを示し、熱膨張係数の温度変化に異常な振舞いは見られない⁽²⁵⁾。これは、共有結合性の液体半導体では通常熱膨張の効果に比べ結合状態あるいは構造変化による体積変化が大きいのに対し、イオン性の液体半導体では温度上昇による

図 8 液体 Tl_2Te とその周辺の組成の定圧比熱.

図9 液体 In-Te 系と Tl-Te 系の定圧比熱の組成依存性.

図11 液体 In-Te 系と Tl-Te 系の等温圧縮率の組成依存性.

図10 液体 In-Te 系の熱膨張係数の組成依存性.

通常の熱膨張が主であることを示している。

圧縮率の温度・組成変化にも結合の性質の違いによって考えられる振舞いの違いが見いだされている。液体 In-Te 系の圧縮率は In_2Te_3 の組成近傍では極大を持つ温度変化を示し、In 濃度が50原子%を越えると直線的振舞いになる⁽²⁴⁾。また、なだらかな組成変化を示し、図11に見られるように、等温圧縮率の $\Delta\kappa_T$ は In_2Te_3 組成近傍では Se-Te 系と同様

に正である。このような振舞いは結合の性質が共有結合的である液体半導体に共通に見られる特徴と考えられる。一方、 Tl_2Te の等温圧縮率は、温度に対して直線的な変化を示し、組成依存性においては Tl_2Te の組成でカスプ状の鋭い極大を示す。圧縮率の同様な組成依存性は液体 Mg-Bi 系⁽²⁶⁾にも見られ、また Sn-Te 系⁽²⁷⁾や Pb-Te 系⁽²⁸⁾にも同様な振舞いが見られる。これらの液体はイオン性の強い結合の性質をもち、等温圧縮率の組成依存性に見られる化学量論的組成での鋭い極大は、イオンの液体半導体を特徴づける振舞いと考えられる。液体 In_2Te_3 合金の比熱の極大、熱膨張係数の極小および圧縮率の極大を取る温度は Se-Te 系と同様にはほぼ一致し、熱力学的性質の温度および組成変化は In_2Te_3 の化学的短距離秩序が崩壊する構造変化の機構に起因すると考えられる⁽²¹⁾。一方、 Tl_2Te の比熱の小さな温度変化は比熱が Tl_2Te の崩壊によるのではないことを示している。In-Te 系と Tl-Te 系の熱力学的性質の温度および組成変化は結合の性質と結び付いた構造変化の機構の違いに帰することができ

(3) 金属-Se 系

金属と Se の二元合金液体は金属-Te 系と同様に化学量論的組成で化合物を形成する。多くの金属-Se 化合物液体は半導体的性質を示し、金属化は化合物と金属との組成の間で起きる。ここで取り上げる Sb-Se 系と Bi-Se 系において、 Sb_2Se_3 と Bi_2Se_3 の結晶構造は同じであるが、液体 Sb_2Se_3 が semiconducting であるのに対して、液体 Bi_2Se_3 は融点直

上ですでに semimetallic である。

Sb-Se 系の定圧比熱は図12に示されるように⁽²⁹⁾, Se に Sb を加えると大きくなって行くが温度変化は逆に小さくなり, Sb_2Se_3 の組成では温度変化はほとんど見られない. Sb_2Se_3 よりも Sb 濃度が増すと比熱の値はより大きくなり温度変化が現れる. 50原子%Se 濃度では比熱の温度変化に極大が見られる. 液体 Bi-Se 系では図13に示されるように⁽³⁰⁾,

液体 Bi_2Se_3 の定圧比熱の値は大きく温度変化も大きい. Bi_2Se_3 の結晶構造は Sb_2Se_3 と同じであるが, 融解後の比熱の値および温度依存性に大きな違いが見られる. 比熱のデータから求めた融解時のエンタルピーおよびエントロピー変化は Sb_2Se_3 で $9.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ および $10.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ であり, Bi_2Se_3 では $15.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ および $31.8 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ である. これは Bi_2Se_3 の融解時の構造変化が Sb_2Se_3 に比べて

図12 液体 Sb-Se 系の定圧比熱.

図13 液体 Bi-Se 系の定圧比熱.

大きいことを示している。Se の融解時のエントロピー変化は $10.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ であり、 Sb_2Se_3 の化学的短距離秩序の変化は融解時に小さいと考えられる。

図14は液体 Sb-Se 系と Bi-Se 系の比熱の組成依存性である。Bi-Se 系の比熱は50原子%Seを越えると急に大きくなる。導電率の温度係数の符号が50原子%を境にしてBi側では負であり、Se側では正であることから、 Bi_2Se_3 の短距離秩序の形成と半導体的性質とが密接に関係しているといえる。図に見られるように、Sb-Se 系や Bi-Se 系の比熱の値の最も大きい組成が M_2Se_3 組成からずれていることは、構

図14 液体 Sb-Se 系と Bi-Se 系の比熱の組成依存性。

図15 液体 Sb-Se 系の熱膨張係数。図中の数字は Se 濃度(原子%)を意味する。

造変化が化学量論的組成からずれたところで最も大きく、 M_2Se_3 の短距離秩序が壊れる構造変化とは異なる機構であることを示唆している。

液体 Sb-Se 系および Bi-Se 系の合金化による原子体積の変化 ΔV の符号はいずれも負であり、金属-Se 化合物液体の短距離秩序は金属-Te 系の化合物よりも安定であることを示唆している。図15は液体 Sb-Se 系の熱膨張係数 α_p を温度の関数としてプロットしたのものである⁽³¹⁾。Se に Sb を加えると α_p の値は小さくなり、構造が Sb により安定化されることがわかる。90原子%Se の α_p の温度変化は Se と同じであるが、さらに Sb 濃度が増すと温度変化が急になる。50原子%濃度では、 α_p に極小を取る温度変化が見られ、この極小付近の温度で定圧比熱が極大を取り、かつ金属化も起こる。ここで、 α_p の値は小さくなるものの符号は正のままである。これは、この温度範囲で体積の減少を伴う構造変化が最も活発であるが、結合状態の変化に伴う体積変化が通常の熱膨張の効果を打ち消すほど大きくないことを示す。

液体 Sb-Se 系の断熱圧縮率 κ_s ⁽³¹⁾ は Se に Sb が加わると急激に小さくなる。図16に示されるように、特徴的な温度変化が50原子%Se 濃度に見られ、これに対して化合物液体である60原子%Se の κ_s は単調な変化を示している。50原子%Se の κ_s の極大を示す温度は C_p の極大および α_p の極小がある温度にほぼ一致しており、これらの特徴は Se-Te 系や In-Te 系と同様である。 κ_s の組成依存性を見ると $\Delta\kappa_s$ は負であり、金属-Te 系とは異なる振舞いを示す。

以上のデータから求めた Sb-Se 系の定積比熱は定圧比熱と同様な温度変化を示す。Sb-Se 系の過剰比熱は Se-Te 系

図16 液体 Sb-Se 系の断熱圧縮率。図中の数字は Se 濃度(原子%)を意味する。

と同様に構造変化によるものである。金属-Se 系の熱力学的性質の温度や組成変化は、化合物の短距離秩序は安定であり金属・非金属転移は化合物の短距離秩序の崩壊による機構とは異なることを示唆している。

3. 比熱と導電率の相関

Allgaier⁽³²⁾は多くの液体金属、液体半導体の移動度と導電率の相関を調べた。それによれば、導電率が $10^4 \sim 10^{-3} \text{ S/m}$ の範囲では移動度がほぼ一定の値を取る。このことは、semiconducting 液体の導電率の変化は主として結合状態の変化によって生ずるキャリアの増加に起因し、semimetallic 液体では移動度の変化も生起していることを示している。カルコゲン系液体半導体の熱力学的性質の温度および組成変化は、金属-Te 系と金属-Se 系では異なった様子が見られ、また、結合の性質にも依存している。比熱と導電率の相関は構造変化およびそれに伴うキャリアの生成機構を反映すると思われる。

図17に見られるように、Se-Te 系の定圧比熱は導電率の小さい領域では導電率の増加に伴い徐々に大きくなり、金属化の起こる温度範囲で極大となる。さらに導電率が大きくなると比熱の値は急激に小さくなる。特徴的な振舞いは、導電率の値が 10 kS/m 以下の半導体的領域では実験誤差の範囲で組成によらず C_p は共通の曲線上に乗り、一方、semimetallic 領域では系統的にシフトしていることである。これは、semiconducting 領域ではキャリアの生成が同じ機構の構造変化で行われており、組成の変化による移動度の変化の影響は小さいことを示唆している。また、semimetallic な領域の系統的な変化は移動度の増加による導電率の増加と関係すると思われる。

金属-カルコゲン二元系の定圧比熱と導電率の相関においても、図18に示されるように、Se-Te 系と同様に金属化の起こる $10 < \sigma < 50 \text{ kS/m}$ の範囲で比熱は極大を取る。しかしながら、 $\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ と $\text{Bi}_{0.35}\text{Se}_{0.65}$ は極大での C_p の値は In_2Te_3 に比べてかなり小さく、 Te の場合は金属化が起

図17 液体 Se-Te 系の定圧比熱と導電率の相関。

こる領域で比熱に大きな変化は無いなど系によって異なった振舞いが見られる。これらの特徴からカルコゲン系液体半導体を以下のように分類することができる。

I. 金属化の起こる導電率の範囲で比熱の温度変化に極大が現れ、その値が大きいグループ：

Se-Te, In_2Te_3

II. 金属化の起こる導電率の範囲で比熱の温度変化に極大が現れるが、その値が比較的小さいグループ：

Sb-Se, Bi-Se

III. 金属化の起こる導電率の範囲で比熱の温度変化に極大が現れないグループ：

Te_2Te

この分類は、金属・非金属転移の起こる導電率の範囲で構造変化が最も活発であるが、構造変化の機構が異なることを示唆している。I のグループでは熱膨張係数が符号を変え、構造変化による体積の変化が大きい。 In_2Te_3 の比熱の大きい値は In_2Te_3 の化学的短距離秩序の崩壊によるものと考えられ、他方、Se-Te 系の構造変化は配位数の変化によるものであるが、いずれにしてもIのグループでは構造変化の機構は短距離秩序構造の変化によるものと考えられる。

カルコゲナイド系アモルファス固体では、構造因子 $S(Q)$ に FSDP (First Sharp Diffraction peak) と呼ばれるピークが散乱ベクトルの絶対値 $Q < 10 \text{ nm}^{-1}$ の領域に観測され、中距離秩序構造が物性を理解するのに重要であることが指摘されている。カルコゲン系液体半導体のなかで As_2Se_3 ⁽³³⁾, Ge_2Se_3 ⁽³³⁾, Sb_2Se_3 ⁽³⁴⁾⁽³⁵⁾ 等でアモルファスほど鋭いピークではないが対応する Q 領域にピークが見いだされ、液体でも中距離秩序が存在することが示唆されている。合金化による原子体積の直線性からの変位 ΔV が、I のグループでは $\Delta V > 0$ であるのに対して、II のグループでは $\Delta V < 0$ であることは、中距離秩序構造の存在と関係している。

液体 Sb_2Se_3 の構造因子 $S(Q)$ には $Q = 12 \text{ nm}^{-1}$ にプレピークが存在し、 1073 K までの温度範囲で $S(Q)$ の温度変化は

図18 カルコゲン系液体半導体の定圧比熱と導電率の相関。

小さい⁽³⁵⁾. 値は大きい温度変化の小さい Sb_2Se_3 の比熱は中距離秩序の構造変化を反映していると考えられる. また液体 $\text{Sb}_{0.5}\text{Se}_{0.5}$ では, 金属化に際して最隣接原子数に変化はないが, プレピークが消失することが見いだされている⁽³⁵⁾. 構造因子にプレピークが見られる系においては, 化合物の短距離秩序は保たれたままで中距離秩序の変化によって金属化が起こり, 比熱への寄与は比較的小さいと考えられる.

結合の性質から見ると, I や II のグループのように比熱の温度変化に極大を示すのは結合の性質が共有結合的であり, III のグループのようなイオン性の液体半導体では金属化に際して構造変化の比熱への寄与は大きくないことを示している.

4. お わ り に

カルコゲン系液体半導体の熱力学的性質の温度ならびに組成依存性は, 化学結合の性格と密接に結び付いた構造変化を強く反映している. したがって, 電子状態と液体構造, 特に中距離秩序との関係を解明することはカルコゲン系液体半導体の物性研究のみならず機能材料開発のためにも重要な課題である. さらに, カルコゲン系液体半導体の物性解明は, 現在注目されつつあるカルコゲン系アモルファス固体の研究開発に対しても貴重な指針を与えることが期待される.

文 献

- (1) J. E. Enderby and A. C. Barns: Rep. Prog. Phys., **53**(1990), 85.
- (2) M. Edeling, R. W. Schmutzler and F. Hensel: Philos. Mag., **B39**(1979), 547.
- (3) H. Gobrecht, F. Mahdjuri and D. Gawlick: Phys. Kondens. Mater., **13**(1971), 156.
- (4) A. S. Epstein, H. Fritzsche and K. Lark-Horovitz: Phys. Rev., **107**(1957), 412.
- (5) T. B. Massalski: *BINARY ALLOY PHASE DIAGRAMS*, American Society for Metals, Ohio, (1986).
- (6) M. Cutler: *Liquid Semiconductors*, Academic Press, New York, (1977).
- (7) F. Kakinuma and S. Ohno: J. Phys. Soc. Jpn., **56**(1988), 619.
- (8) Y. Tsuchiya: J. Phys. Condens. Matter, **4**(1992), 4335.
- (9) H. Thurn and J. Ruska: J. Non-Cryst. Solids, **22**(1976), 331.
- (10) Y. Tsuchiya: J. Phys. Soc. Jpn., **57**(1988), 3851.
- (11) K. Takimoto and H. Endo: Phys. Chem. Liq., **12**(1982), 141.
- (12) J. C. Perron: Adv. Phys., **16**(1967), 657.
- (13) S. Ohno: J. Phys. Soc. Jpn., **50**(1981), 1934.
- (14) N. Mushiage, M. Misonou, H. Endo and E. Rapoport: Solid. Stat. Commun., **41**(1982), 181.
- (15) D. C. Koningsberger and J. H. M. C. van Volput: *Europhys. Conf. Se and Te*, Pont-a-Mousson, France, (1971).
- (16) H. Endo: J. Non-Cryst. Solids, **61&62**(1984), 1.
- (17) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa: J. Chem. Thermodynamics, **3**(1971), 143.
- (18) T. Maekawa, T. Yokokawa and K. Niwa: J. Chem. Thermodynamics, **4**(1972), 153.
- (19) Y. Ninomiya, Y. Nakamura and M. Shimoji: Philos. Mag., **26**(1973), 953.
- (20) M. Cutler: Philos. Mag., **24**(1971), 381.
- (21) F. Kakinuma, S. Ohno and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn., **60**(1991), 1257.
- (22) S. Takeda, H. Okazaki and S. Tamaki: J. Phys. Soc. Jpn., **56**(1987), 1058.
- (23) D. N. Lee and B. D. Lichter: Mater. Sci. Eng., **51**(1981), 213.
- (24) Y. Tsuchiya: J. Phys. C Solid State Phys., **21**(1988), 5473.
- (25) Y. Tsuchiya and F. Kakinuma: J. Phys. Condens. Matter, **4**(1992), 2117.
- (26) S. P. McAlister, E. D. Crozier and J. F. Cochran: J. Phys. C Solid St. Phys., **6**(1973), 2269.
- (27) Y. Tsuchiya and T. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **58**(1989), 4012.
- (28) Y. Tsuchiya and T. Takahashi: J. Phys. Soc. Jpn., **59**(1990), 2382.
- (29) F. Kakinuma and K. Suzuki: J. Phys. Soc. Jpn., **60**(1991), 968.
- (30) F. Kakinuma, S. Ohno and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **117/118**(1990), 575.
- (31) F. Kakinuma, Y. Tsuchiya and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **160**(1993), 228.
- (32) R. S. Allgaier: Phys. Rev., **B2**(1970), 2257.
- (33) O. Uemura, Y. Sagara D. Munro and T. Satow: J. Non-Cryst. Solids, **30**(1978), 155.
- (34) T. Satow, O. Uemura, S. Akaike and S. Tamaki: J. Non-Cryst. Solids, **29**(1978), 215.
- (35) F. Kakinuma, T. Fukunaga, M. Misawa and K. Suzuki: J. Non-Cryst. Solids, **150**(1992), 53.