

オ 7 章

T.S.C. スパクトルから何と知る事ができるか

熱刺激電流測定で測定されるのは各温度 T における電流 $I(T)$ である。もちろん、昇温率 β や、初期温度 T_0 は実験条件として知られている。まず初めに双極子の T.S.C. を考える事にしよう。分極を P とすると

$$I(T) = \beta \varepsilon \frac{dP}{dT}$$

であり、分極 P は

$$\frac{dP}{dT} = -\frac{P}{\beta \tau_r}$$

に従う。物質のパラメータとして τ_r を求める事が問題となる。上の式は間接的に τ_r の方程式となっているので、 P を消去することにより直接 τ_r を I で表わす事が可能である。

$$I = \beta \varepsilon \frac{dP}{dT} = -\beta \varepsilon \frac{d}{dT} \left(\beta \tau_r \frac{dP}{dT} \right) = -\frac{d}{dT} (\beta \tau_r I)$$

P を消去することにより、上の微分方程式を得る。これから

$$\tau_r = \frac{\frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} I dT}{I}$$

が得られる。この場合は簡単であるから、わざわざ微分方程式にもちこぶとは必要でないのだが、より複雑な場合には、上のように考える事により、見とらしが良くなる。次に注入の場合にどうなるか考えてみる。

$$I(T) = \varepsilon \mu^*(T) \exp \left[-\frac{z}{\beta \varepsilon} \int_{T_0}^T \mu^*(T) \gamma(T) dT \right] \frac{d\gamma}{dT}$$

となる。 $I(T)$ が実験的に知られた時、 $\mu^*(T)$ 、 $\gamma(T)$ に関してどのような事を知り得るだろうか。上の式を簡単のため次のように書く

$$I(T) = \varepsilon h_1(T) h_2(T) \frac{\partial \gamma}{\partial T}$$

$$h_1(T) = \mu^* \exp \left[-\frac{1}{\beta \varepsilon} \int_{T_0}^T \mu^* \gamma dT \right]$$

$$h_2(T) = \exp \left[-\frac{1}{\beta \varepsilon} \int_{T_0}^T \mu^* \gamma dT \right]$$

原理的には、上の式と前に得た ψ_0, ψ_d, g に関する微分方程式を組み合わせ、 h_1, h_2 に関する微分方程式を得れば良いのは、前述のとおりであるが、ここで、次のような問題点を指摘したい

1) 上の操作により、 $h_1(t), h_2(t)$ の独立な微分方程式を得ることはできない。唯一の可能性はたかだが $h_1(t) \times h_2(t)$ の微分方程式と一つ得る事である。

2) ψ_0, ψ_d の方程式中に実験的に未知な関数 $U(\psi)$ が現れるから、たとえ上のような微分方程式が得られたとしても、実際に解けない。

以上の理由により、初動度やトラップに関して、T.S.C. 測定のみならず、詳細に議論する事は同等に困難である事が予想される。オ1の問題点は、 h_1 および h_2 に適当な近似をほどこすこと、またオ2の問題は、 $U(\psi)$ の詳しい形に依存しない温度領域において g の満足すべき近似的方程式をさがす事により、いくらか解決されるであろう。 $U(\psi)$ の詳しい形に依存しないという事は、少数のパラメタによって多くの場合の $U(\psi)$ が近似されるという特殊な関数が存在するという意味である。このような関数があれば、 $h_1(t), h_2(t)$ に関して特定の形、例えば熱浴生形などを仮定する事により、各パラメタを実験的に決定されるであろう。

従って、T.S.C. スペクトルから物質について何らかの知見を得ようとするならば、近似的方程式としてどのようなものを取り、また取るべきかという事が最も重要となってくるのである。この点において、実験値の処理の簡明さは、もちろん望むべきものであるが、大型計算機の発達した現在、簡明さを追求するあまり、実験値に含まれる情報を十分に活用できないとするならば、それは大変な浪費であると言わざるを得ない。

g の満足す近似的方程式を

$$g = G(\tau, \frac{\partial g}{\partial \tau}, a_i)$$

とする。ここで、 G はある既知関数で、 a_i はいくつかのパラメタである。

$$\begin{aligned}
 \frac{I(\tau)}{\varepsilon h_1(\tau) h_2(\tau)} &= \frac{dg}{d\tau} = \frac{d}{d\tau} G\left(\tau, \frac{dg}{d\tau}, a_i\right) \\
 &= G_\tau\left(\tau, \frac{dg}{d\tau}, a_i\right) + G_{g_\tau}\left(\tau, \frac{dg}{d\tau}, a_i\right) \frac{d^2g}{d\tau^2} \\
 &= G_\tau\left(\tau, \frac{I}{\varepsilon h_1 h_2}, a_i\right) + G_{g_\tau}\left(\tau, \frac{I}{\varepsilon h_1 h_2}, a_i\right) \frac{d}{d\tau} \frac{I}{\varepsilon h_1 h_2}
 \end{aligned}$$

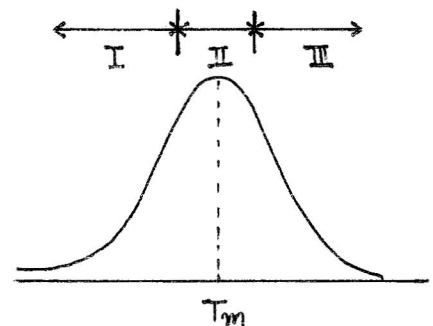
次に τ と T の関係を決めるものとして

$$\frac{d\tau}{dT} = \frac{1}{\beta} \mu^*(\tau) \exp\left[-\frac{1}{\beta\varepsilon} \int_{T_0}^T \mu^* dT\right] = \frac{h_1}{\beta}$$

最初の式では常に $h_1 h_2$ という積のみが現れるが、次の式では h_1 のみが現れているために、普通の意味で微分方程式を解くためには、式が不足している。ところが、 h_1, h_2 などは、いくつかのパラメータを用いて、特定の形に表わされているので、そのような形とあらかじめ仮定しておけば、上式が最も良く成り立つようにパラメータを決定する事が原理的には可能である。

いくつかの例で見えてきたように、T.S.C. スペクトルのピーク付近の様相は、初期の電荷分布に強く依存し、ピーク電流は、仮に全電荷および平均注入位置が等しくとも、数倍に渡って変化することが可能である。従って、電荷分布そのものに興味がない場合に、ピーク付近の電流形状を云々する事は、有益ではない。そこで、振幅度や、トラップ等試料全体についての知見を得るためには、T.S.C. スペクトルの内、分布に強く依存せず、普遍性のある性質を利用しなくてはならない。

T.S.C. スペクトルを右図のように表わした時に、I, II, IIIの3つの温度領域に分割し、各々の領域につき、考察してゆく。



Iの領域は initial rise と呼ばれ、双極子の活性化エネルギーを求めるため広く利用されている。電流Iは一般に

$$I = \varepsilon \mu^* \exp\left[\frac{ze}{\varepsilon} \int_0^t \mu^* n_a dt\right] \frac{dq}{dt}$$

と書けるので、 $dq/dt \approx \text{const.}$ および $\exp[\] \approx 1$ とおける範囲では

$$I \approx \varepsilon \mu^* \frac{dq}{dt} \approx \varepsilon \mu^* \cdot \text{const}$$

となり

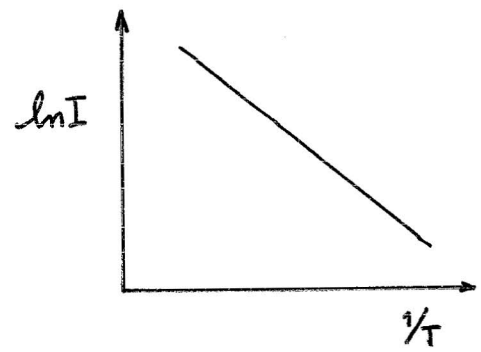
$$\mu^* = \mu_0^* e^{-\frac{W}{kT}}$$

とすると、電流の対数をとって

$$\ln I = \text{const} - \frac{W}{kT}$$

となり、活性化エネルギーを求める事ができる。この方法を実際に適用するためには、上に用いた近似の成立する範囲を明らかにしておく必要がある。

$\ln I$ v.s. $1/T$ のプロットは右図のようになる。ここで直線の傾きが明らかに定義され W/k に等しくなるためには、次の条件が満たされなくてはならない。



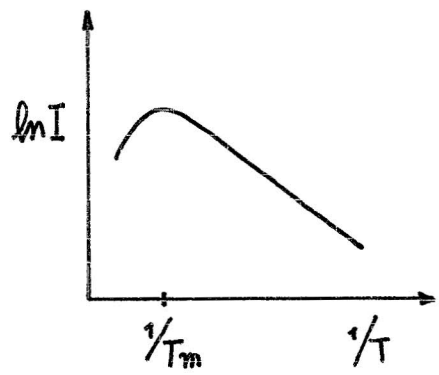
$$\ln I = \text{const.} - \frac{W}{kT} + \frac{ze}{\epsilon} \int_0^t \mu^* n d dt + \ln \frac{d\theta}{dt}$$

であるから

$$\left| \frac{d}{d(1/T)} \ln I \right| \approx \frac{W}{k} \quad \text{と等しくなるため}$$

$$\begin{aligned} \frac{W}{k} &\gg \left| \frac{d}{d(1/T)} \left\{ \ln \frac{d\theta}{dt} + \frac{ze}{\epsilon} \int_0^t \mu^* n d dt \right\} \right| \\ &= \left| \frac{T^2}{\beta} \frac{\frac{d^2\theta}{dT^2}}{\frac{d\theta}{dT}} \mu^* \exp \left(\frac{ze}{\epsilon} \int_0^t \mu^* n d dt \right) \right. \\ &\quad \left. + \frac{zeT^2}{\beta\epsilon} \mu^* n d \right| \end{aligned}$$

ピーク温度では、当然 $\ln I$ は極大を示し右図のようになるから、上の要求は、ピーク温度では絶対に満たされない。ここで、問題としているのは、どの程度の温度まで上の不等式が満足されるかという点である。実際以上の不等式と検討する前に、より簡単な双極子の initial rise について調べる事にする、initial rise では、双極子と注入電荷による T.S.C. はかなり類似した性格を持つので、この事は有益であると考えられる。一般に、双極子による T.S.C. は次のように表わされる。



$$I = \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{W}{kT} - \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dT\right]$$

ここで、 P_0 は T_0 における分極量、 τ_0 は T_0 における双極子の緩和時間である。
これからピーク温度 T_m は、次式により決定される

$$\frac{W}{kT_m^2} = \frac{1}{\beta\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT_m}\right)$$

そこで、 $\ln I$ v.s. $1/T$ の傾きが W/k という直線で表わされる条件は、

$$\frac{W}{k} \gg \left| \frac{d}{d\frac{1}{T}} \frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dT \right| = \frac{T^2}{\beta\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

ここで調べる事は、前と同様に、この不等式の成立する限界温度を T_e としたとする

$$\frac{I(T_e)}{I(T_m)}$$

の大きさを知らなくてはならない。

通常 $W/kT \gg 1$ と考えられ、この時

$$\frac{1}{\beta\tau_0} \int_{T_0}^T \exp\left(-\frac{W}{kT}\right) dT \simeq \frac{kT^2}{W\beta\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT}\right)$$

と近似できて

$$I(T_m) \simeq \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{W}{kT_m} - 1\right]$$

T_e を $\gamma (< 1)$ を用いて

$$\gamma = \frac{kT_e^2}{W\beta\tau_0} \exp\left(-\frac{W}{kT_e}\right) = \frac{T_e^2}{T_m^2} \exp\left(\frac{W}{kT_m} - \frac{W}{kT_e}\right)$$

と定めれば、上の条件不等式は

$$\gamma \ll 1$$

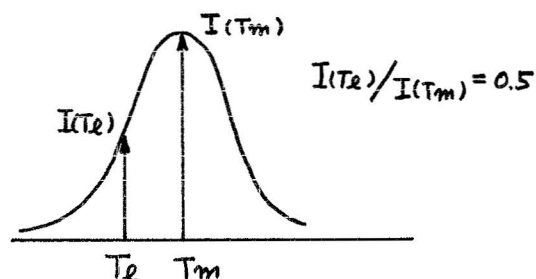
となり、かつ γ は $\ln I$, v.s. $1/T$ プロットから求めた傾きと W/k との相対誤差を表わしている。これを用いて

$$I(T_e) \simeq \frac{P_0}{\tau_0} \exp\left[-\frac{W}{kT_e} - \gamma\right]$$

従って

$$\frac{I(T_e)}{I(T_m)} \approx \frac{T_m^2}{T_e^2} \gamma \exp(1-\gamma) \approx \frac{T_m^2}{T_e^2} e^\gamma$$

となるから、右図のように T_m, T_e をとれば T_e と T_m の値にもよるが、おおむね相対誤差は $\gamma \sim 0.15$ 程度になる。次に注入の場合にもどることにする。



ここで簡単のため、 $n_d = \text{const}$ とする。また τ を次のように近似する。

$$\tau \approx \int_0^t \mu^* dt \approx \frac{kT^2}{W\beta} \mu^*$$

これは前に見たように、ピーク以前では常に許される事である。従って条件不等式は

$$1 \gg \tau \left| \frac{\frac{d^2g}{dt^2}}{\frac{dg}{dt}} + \frac{ze}{\epsilon} n_d \right|$$

右辺の第1項と第2項は互に異符号で、絶対値はピーク近くでは第1項のほうが大きい。従ってより強い条件として、第1項のみを考えればよい。ここで

$$\frac{dg}{dt} \approx \frac{\beta}{(\tau + \alpha)^n}$$

という近似が、今考えている範囲で成立することを仮定する。実際 SCLC 分布の場合には $n=4$ で成立する事は前述の事実から分かる。また、矩形の場合には $n=2$ で成立する。この式と上の不等式に代入すれば

$$1 \gg \frac{n\tau}{\tau + \alpha}$$

ピークに対応する τ を τ_m とすれば、 τ_m は次式によつて決まる

$$1 = \frac{n\tau_m}{\tau_m + \alpha} + \frac{-ze}{\epsilon} n_d \tau_m$$

双極子の場合と同様に

$$\gamma = \frac{n\tau_e}{\tau_e + \alpha}$$

とおく。

$$I(T_m) \approx \frac{W\beta\varepsilon}{kT_m^2} \tau_m \frac{\beta}{(\tau_m + \alpha)^n} \exp\left[\frac{ze}{\varepsilon} \tau_m n d\right]$$

$$I(T_e) \approx \frac{W\beta\varepsilon}{kT_e^2} \tau_e \frac{\beta}{(\tau_e + \alpha)^n}$$

簡単のため nd の寄与は無視すれば、

$$\frac{I(T_e)}{I(T_m)} \approx \frac{T_m^2}{T_e^2} \gamma \left(\frac{n}{n-1}\right)^{n-1}$$

ここで $n=4$ とすれば

$$\frac{I(T_e)}{I(T_m)} \approx 2.37 \gamma \frac{T_m^2}{T_e^2}$$

従って、活性化エネルギーの相対誤差は、双極子による場合と同程度である。上の様な最も単純な initial rise 法では、T.S.C. スペクトルのどの部分から計算するかにより、常に誤差が異なって来ることに留意しなくてはならない。通常よく利用されるピーク値の1/2程度の所では、適当な補正をしない限り20%程度の誤差は避けられない。

単純な initial rise 法では、上に述べたような誤差が伴うので、これを改善するため、いくつかの方法が提案されている。双極子の場合には、T.S.C. から何が分かるかを考察した時に示した表式があり、その求めがわからなくなると、それ以外の改善はあり得ない。注入電荷による T.S.C. の initial rise 法の改善は、前述の一般的手法に従って、まず

$$h_2(\tau) = \exp\left[-\frac{1}{\beta\varepsilon} \int_{T_0}^{\tau} \mu^* \gamma d\tau\right] \approx 1$$

とする。

従って

$$I(\tau) = \varepsilon h_1 \frac{d\vartheta}{d\tau} = \varepsilon \beta \frac{d\vartheta}{d\tau} = \varepsilon h_1 (g_1 + 2g_2 \tau)$$

$$\therefore \vartheta = \frac{1}{\varepsilon \beta} \int_{T_0}^{\tau} I(\tau) d\tau = (g_1 + g_2 \tau) \tau$$

この右辺は実験的に得られるものである。

$$\tau = \frac{I(\tau)}{2g_2 \varepsilon h_1} - \frac{g_1}{2g_2} \quad \text{これを代入して}$$

$$\frac{1}{\varepsilon \beta} \int_{T_0}^{\tau} I(\tau) d\tau = \frac{1}{4g_2} \left[\frac{I(\tau)^2}{\varepsilon^2 h_1^2} - g_1^2 \right]$$

$$\therefore h_1(\tau) = \frac{I(\tau)}{\varepsilon \left[g_1^2 + \frac{4g_2}{\varepsilon \beta} \int_{T_0}^{\tau} I(\tau) d\tau \right]^{1/2}}$$

さらに $h_1(\tau)$ の形を規定しなければ、 g_1, g_2 が不明であるから、 $h_1(\tau)$ を直接求めることはできない。

$$h_1(\tau) = \mu^* \exp \left[-\frac{1}{\varepsilon \beta} \int_{T_0}^{\tau} \mu^* \gamma^* d\tau \right]$$

$$\simeq \frac{\mu}{1 + \theta^{-1}} \simeq \mu_0 \frac{N_c}{N_s} \exp - \frac{W + (E_a - E_s)}{kT}$$

これと前式をあわせて

$$\varepsilon g_1 \mu_0 \frac{N_c}{N_s} \exp - \frac{W + (E_a - E_s)}{kT} = \frac{I(\tau)}{\left[1 + \frac{4g_2}{g_1^2 \varepsilon \beta} \int_{T_0}^{\tau} I(\tau) d\tau \right]^{1/2}}$$

この右辺が、対数を取ったとき、 $1/\tau$ に対して直線になる、とも近くなるように g_2/g_1^2 を決定すればよい。

次にⅢの領域について考察する。この領域は、T.S.C. Tail と呼ぶべきものであるから、ここでは、この領域からパラメータを求める事を tale 法と呼ぶことにする。この範囲では、前述のような g の展開式が成り立つと考えられる。

$$g(\tau) = g_{\infty} + \frac{e_1 d^2}{36} \frac{1}{(\tau + e_0)^3} + \frac{e_3 d^4}{400} \frac{1}{(\tau + e_0)^5}$$

ここで、

$$I(\tau) = \varepsilon \mu^* \exp\left[-\frac{2}{\varepsilon \beta} \int_{\tau_0}^{\tau} \mu^* \gamma d\tau\right] \frac{dg}{d\tau}$$

であるから

$$\frac{1}{\beta} \int_{\tau}^{\infty} I(\tau) d\tau = \varepsilon \int_{\tau}^{\infty} \exp\left[-\frac{1}{\varepsilon \beta} \int_{\tau_0}^{\tau} \mu^* \gamma d\tau\right] \frac{dg}{d\tau} d\tau$$

$$= \varepsilon \exp\left[-\frac{1}{\varepsilon \beta} \int_{\tau_0}^{\tau} \mu^* \gamma d\tau\right] (-g(\tau) + g_{\infty})$$

$$+ \frac{1}{\beta} \int_{\tau}^{\infty} \mu^* \gamma \exp\left[-\frac{1}{\varepsilon} \int_{\tau_0}^{\tau} \mu^* \gamma d\tau\right] (g - g_{\infty}) d\tau$$

まず $\gamma = 0$ の場合を考えると、5次の項を無視して

$$g(\tau) = g_{\infty} - \frac{1}{\varepsilon \beta} \int_{\tau}^{\infty} I(\tau) d\tau = g_{\infty} + \frac{e_1 d^2}{36} \frac{1}{(\tau + e_0)^3}$$

$$I(\tau) = \varepsilon \mu^* \frac{dg}{d\tau} = -\varepsilon \mu^* \frac{e_1 d^2}{12} \frac{1}{(\tau + e_0)^4}$$

上式から τ を消去することにより

$$\mu^* = \left(\varepsilon \frac{e_1 d^2}{36}\right)^{1/3} \frac{I}{3 \left[\frac{1}{\beta} \int_{\tau}^{\infty} I d\tau\right]^{4/3}}$$

これを τ に対して対数プロットすれば μ^* の活性化エネルギーが得られる。

同時に

$$\frac{1}{3} \left(\varepsilon \frac{e d^2}{36} \right)^{1/3} \mu_0^{*-1}$$

も求められる。これをAと置く事ができる。適当な温度 T_c において、

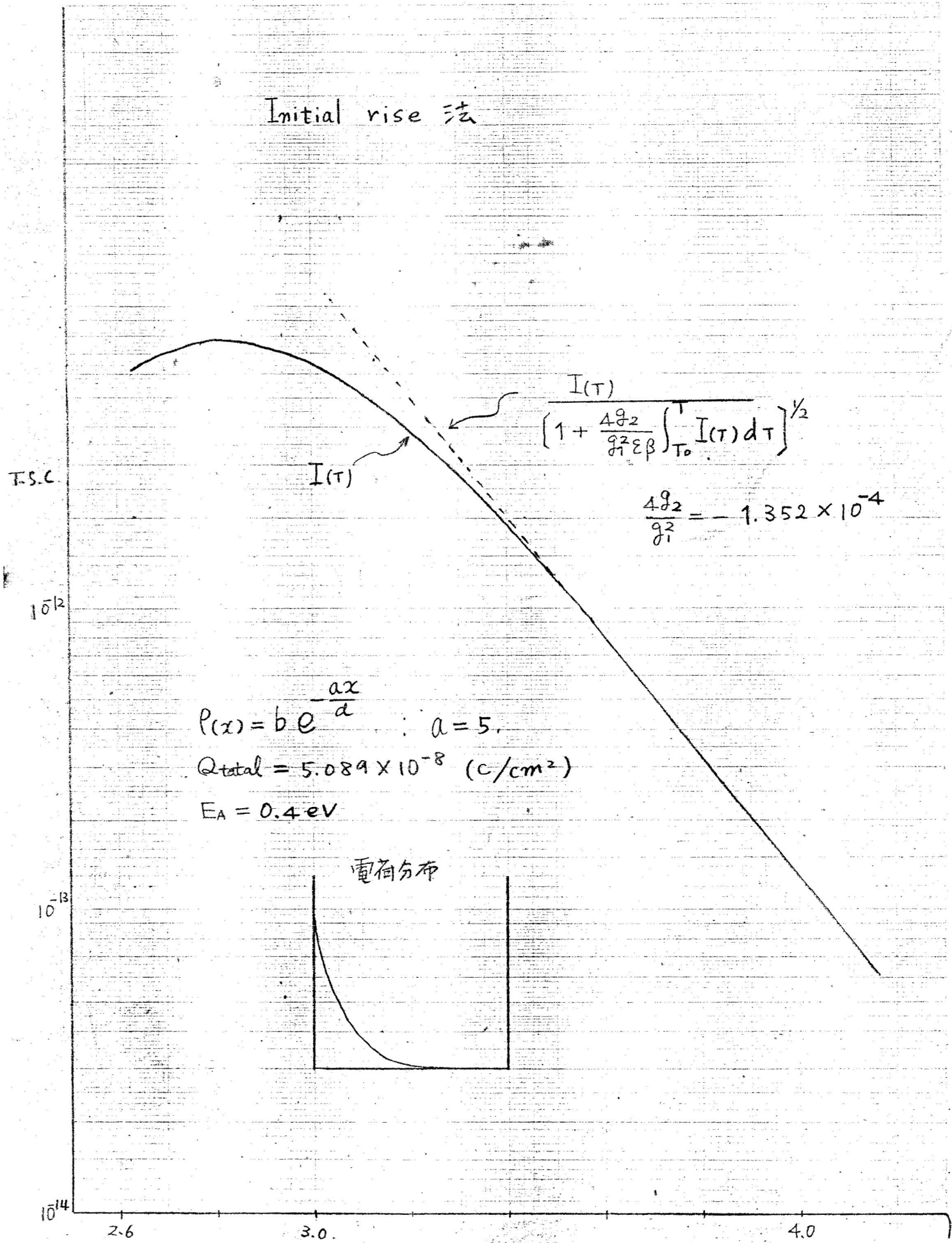
$$\begin{aligned} \frac{1}{\beta} \int_{T_c}^{\infty} I(T) dT &= \{g_{\infty} - g(T_c)\} = \varepsilon \frac{e d^2}{36} \frac{1}{(T_c + e_0)^3} \\ &= \frac{(3A\mu_0^*)^3}{d^3 \varepsilon^3} Q(T_c) \end{aligned}$$

従って

$$\mu_0^* = \frac{d \varepsilon}{3A Q(T_c)} \left[\frac{1}{\beta} \int_{T_c}^{\infty} I(T) dT \right]^{1/3}$$

が成立する。もちろん、この成立範囲は、繰返展開の才1項を取る事が許される温度範囲に限られる。仮に、 $Q(T_c)$ が知られていけば、上式を用いて μ_0^* を求める事ができる。

Initial rise 法



$$\frac{I(\tau)}{\left[1 + \frac{4g_2}{g_1^2 \epsilon \beta} \int_{T_0}^T I(\tau) d\tau\right]^{1/2}}$$

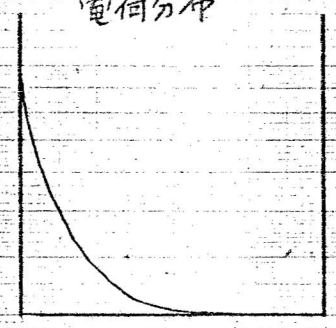
$$\frac{4g_2}{g_1^2} = 1.352 \times 10^{-4}$$

$$P(x) = b e^{-\frac{ax}{d}} \quad ; \quad a = 5$$

$$Q_{total} = 5.089 \times 10^{-8} \text{ (c/cm}^2\text{)}$$

$$E_A = 0.4 \text{ eV}$$

電荷分布



2.6

3.0

4.0

1/1000

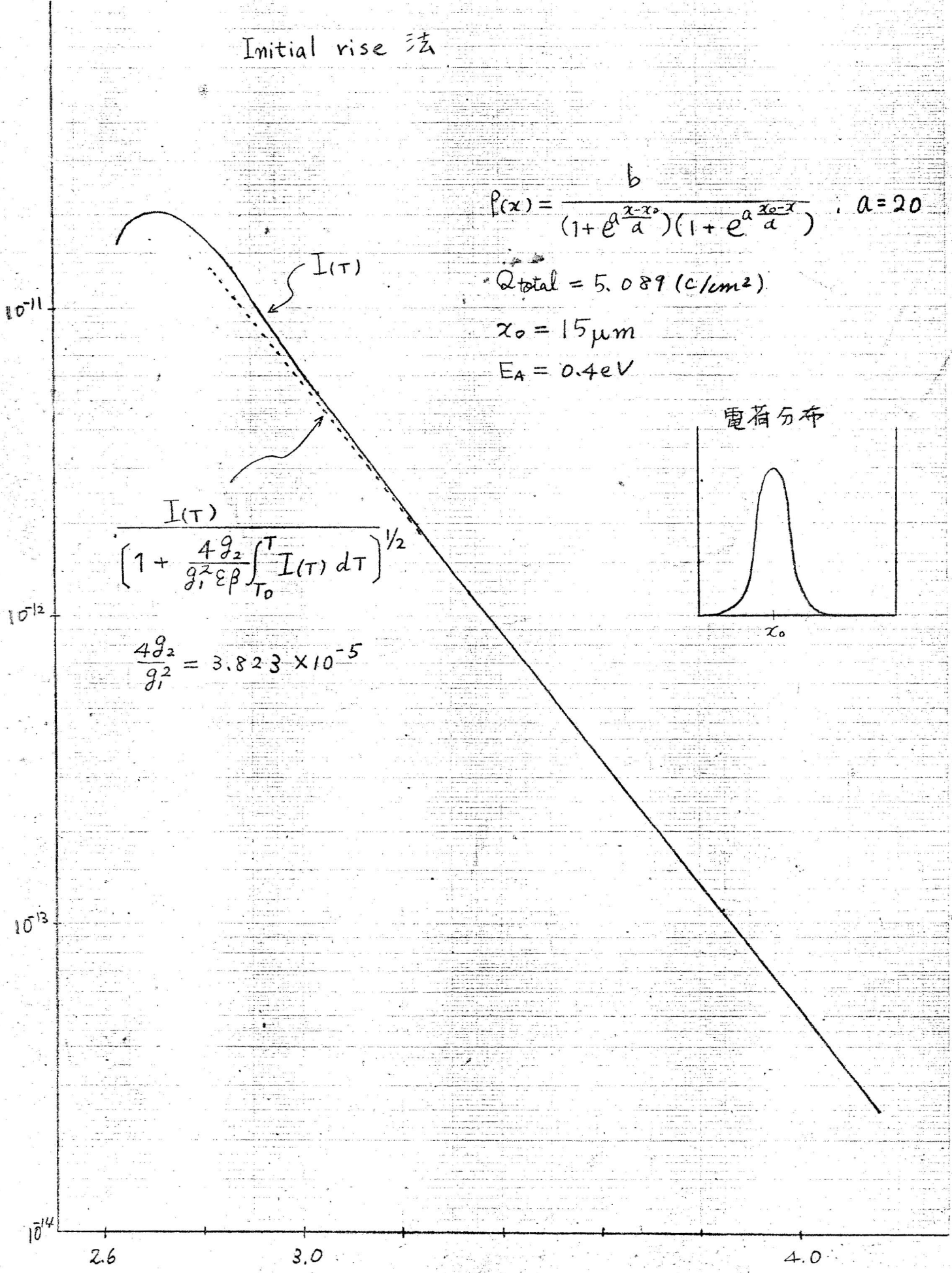
Initial rise 法

$$P(x) = \frac{b}{(1 + e^{\frac{x-x_0}{a}})(1 + e^{\frac{x_0-x}{a}})}, \quad a=20$$

$$Q_{total} = 5.089 \text{ (c/cm}^2\text{)}$$

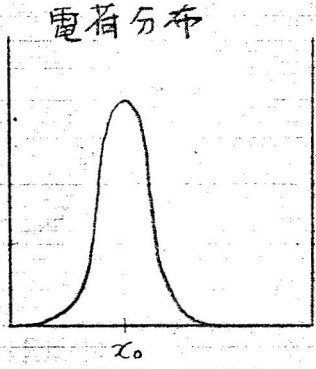
$$x_0 = 15 \mu\text{m}$$

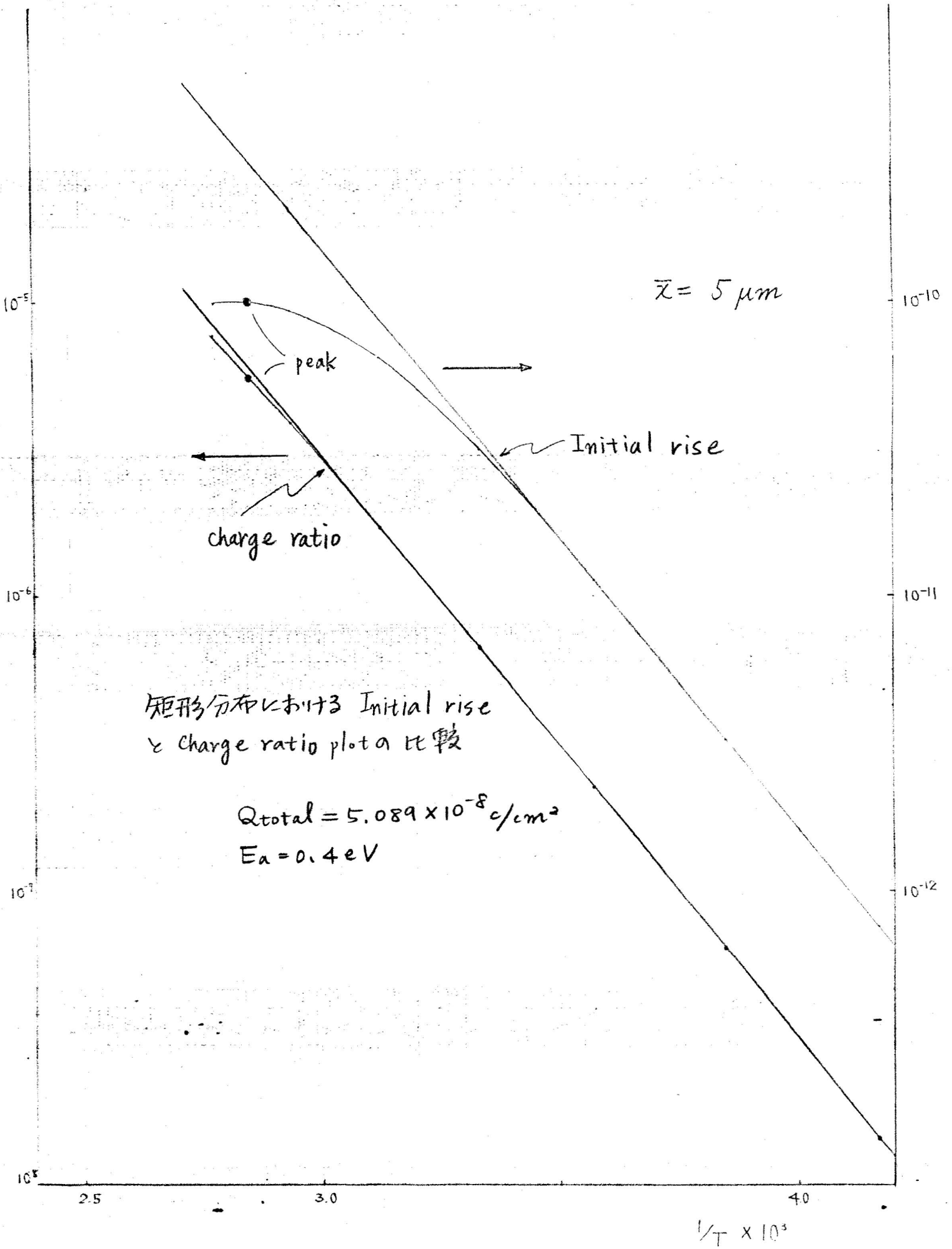
$$E_A = 0.4 \text{ eV}$$

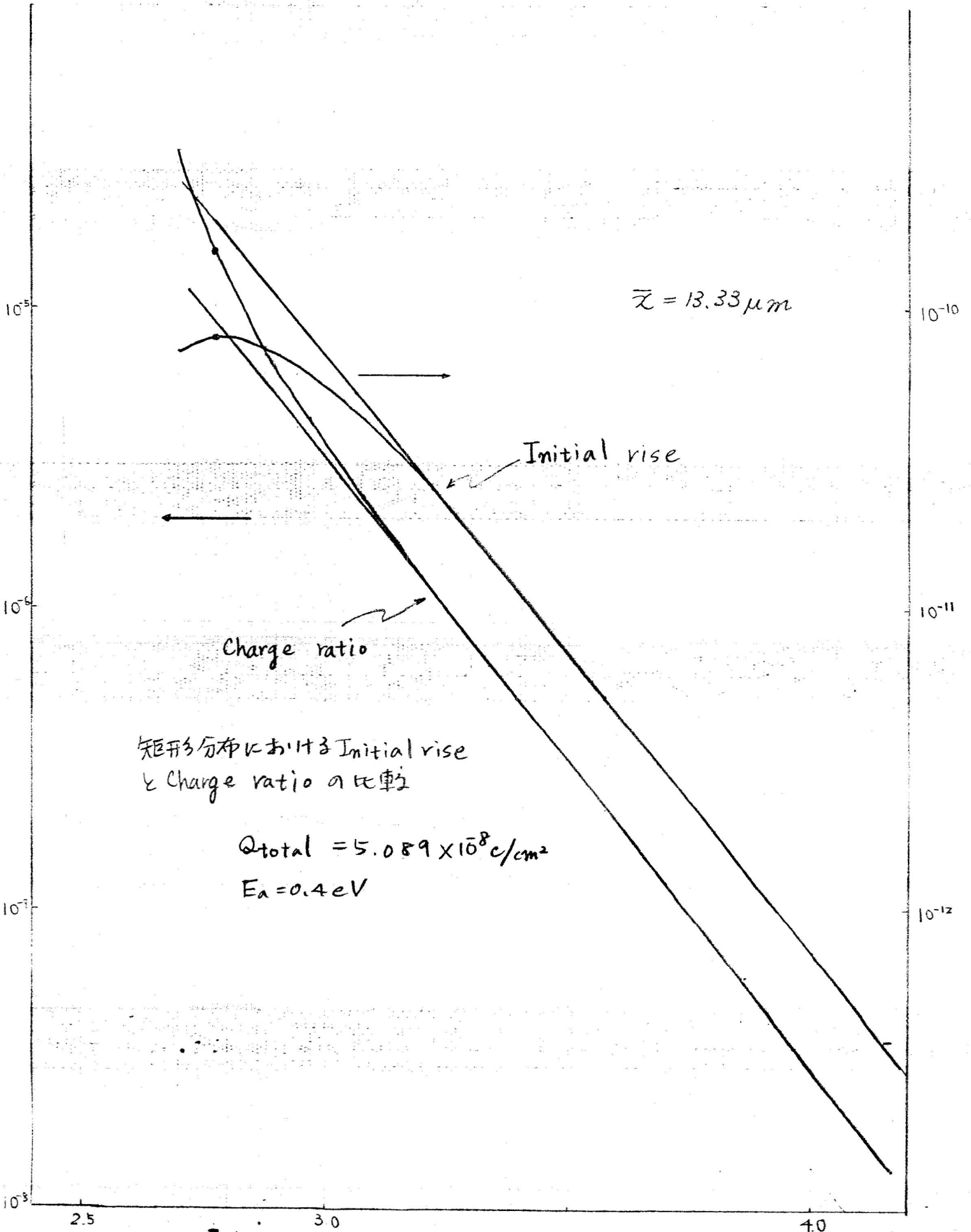


$$\frac{I(T)}{\left[1 + \frac{4g_2}{g_1^2 \epsilon \beta} \int_{T_0}^T I(T) dT\right]^{1/2}}$$

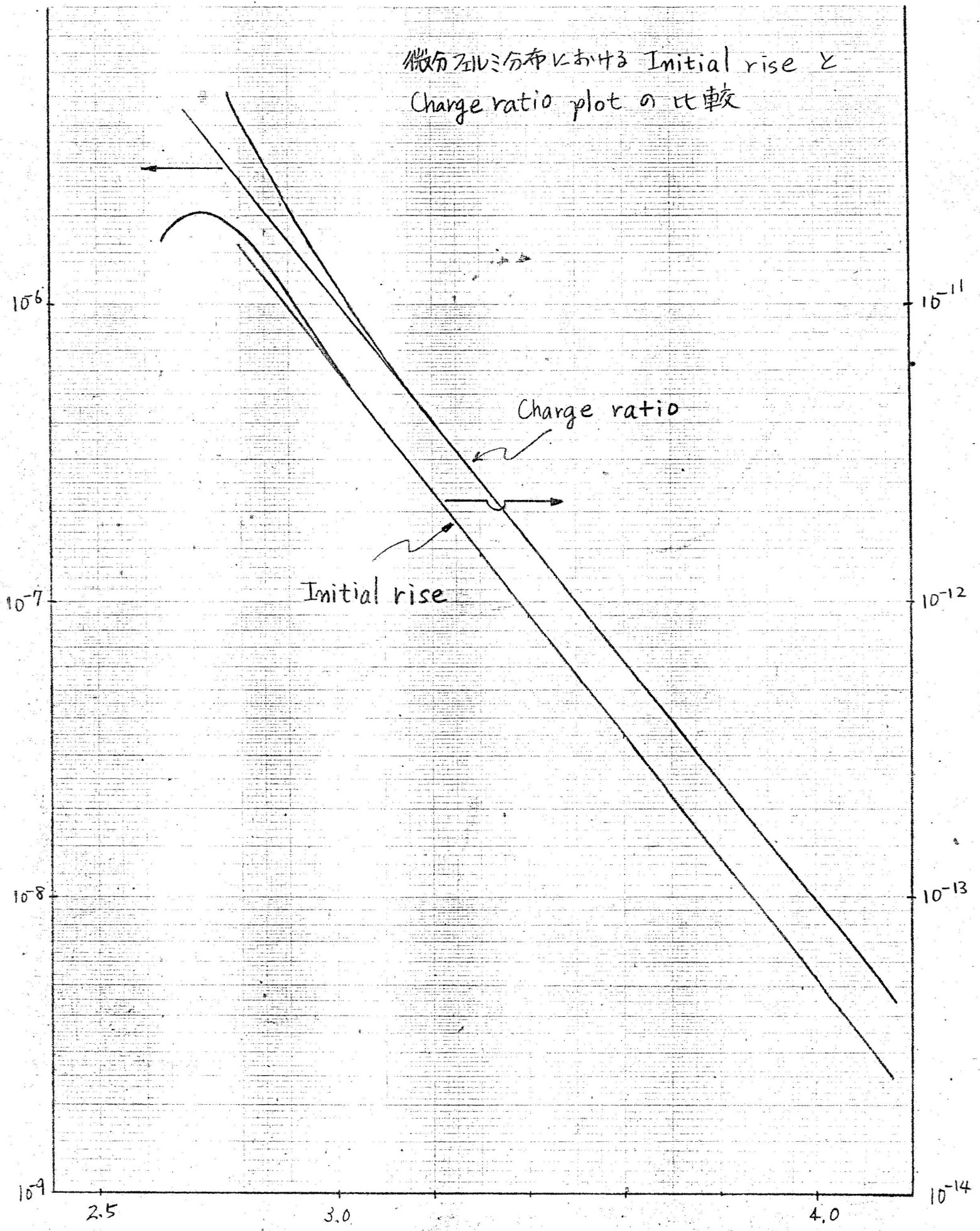
$$\frac{4g_2}{g_1^2} = 3.823 \times 10^{-5}$$

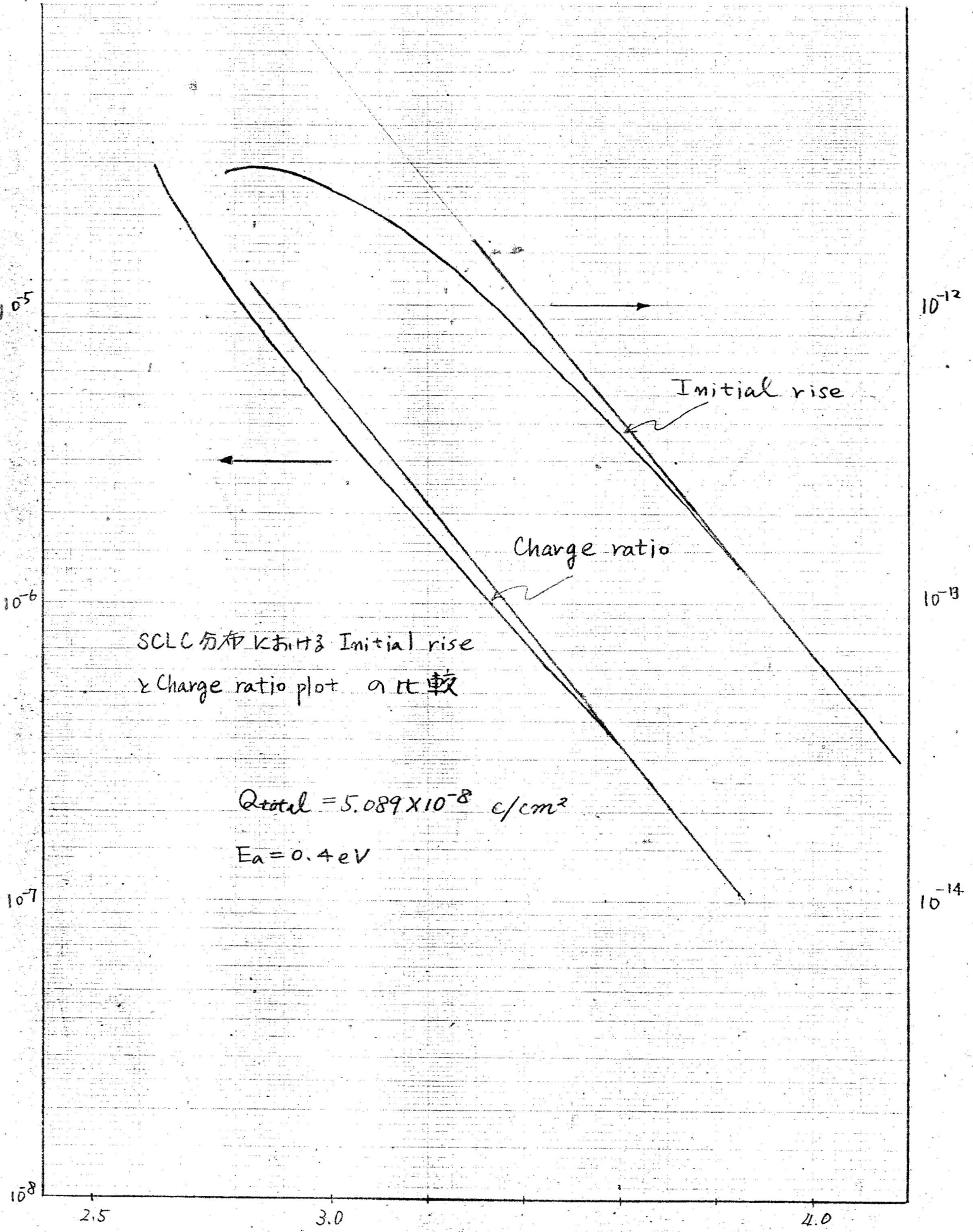


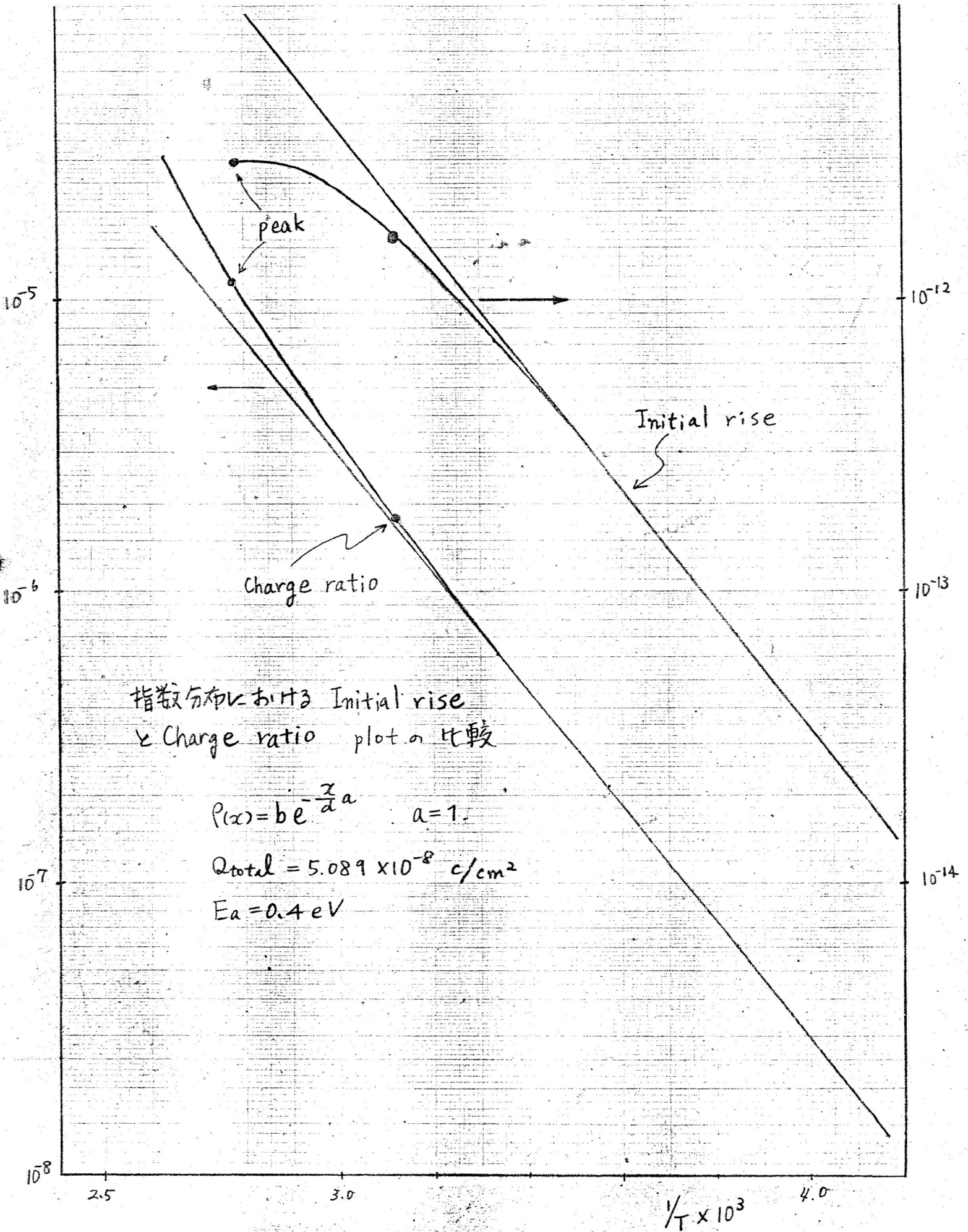




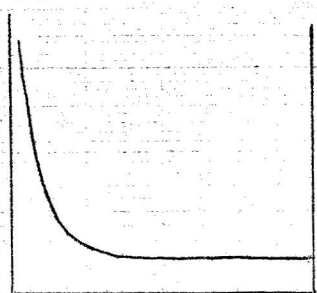
微分分布における Initial rise と Charge ratio plot の比較







Tail 法



SCLC 分布

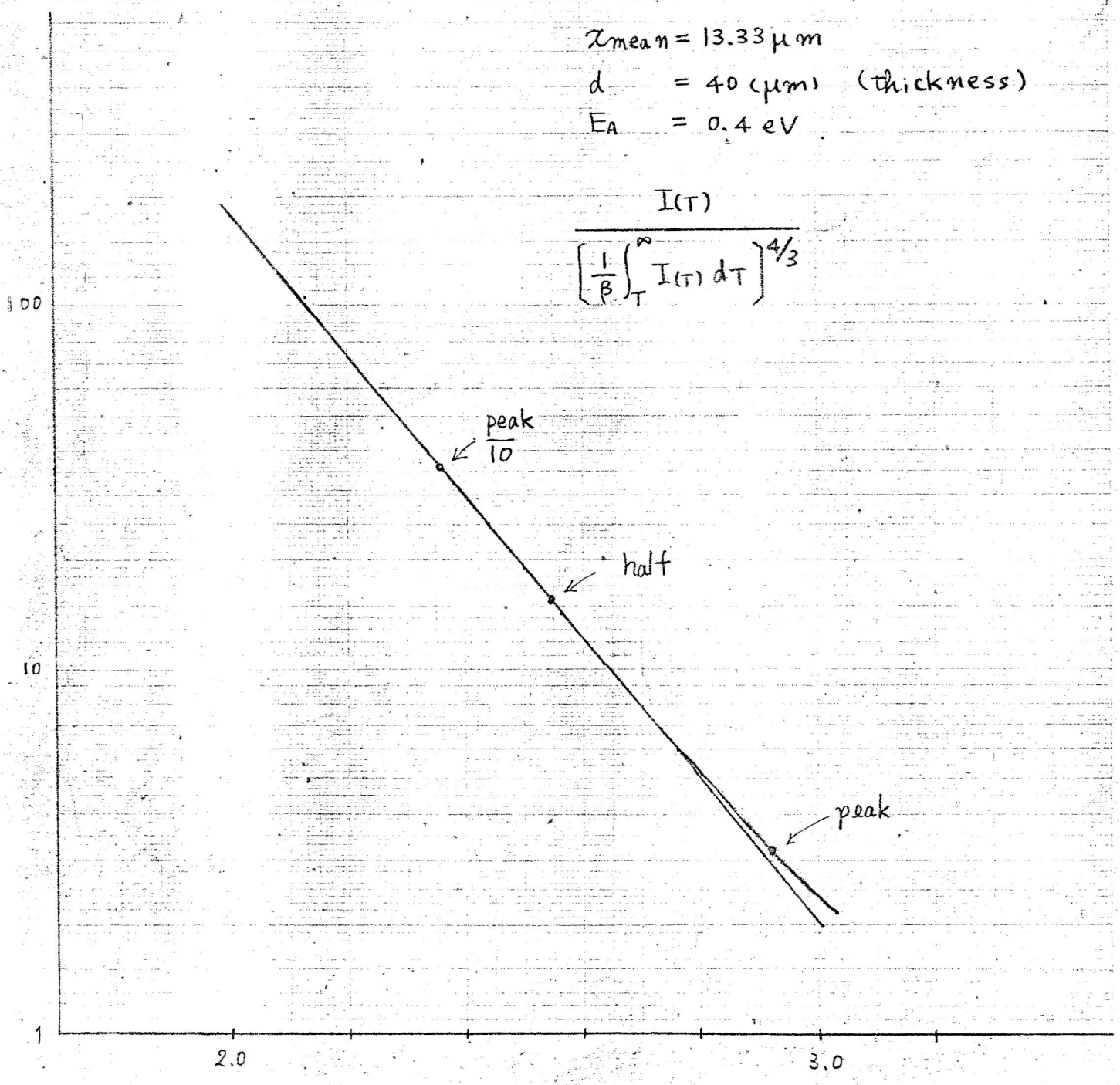
$$Q_{total} = 5.089 \times 10^{-8}$$

$$x_{mean} = 13.33 \mu m$$

$$d = 40 \mu m \text{ (thickness)}$$

$$E_A = 0.4 \text{ eV}$$

$$\frac{I(\tau)}{\left[\frac{1}{\beta} \int_T^\infty I(\tau) d\tau \right]^{4/3}}$$



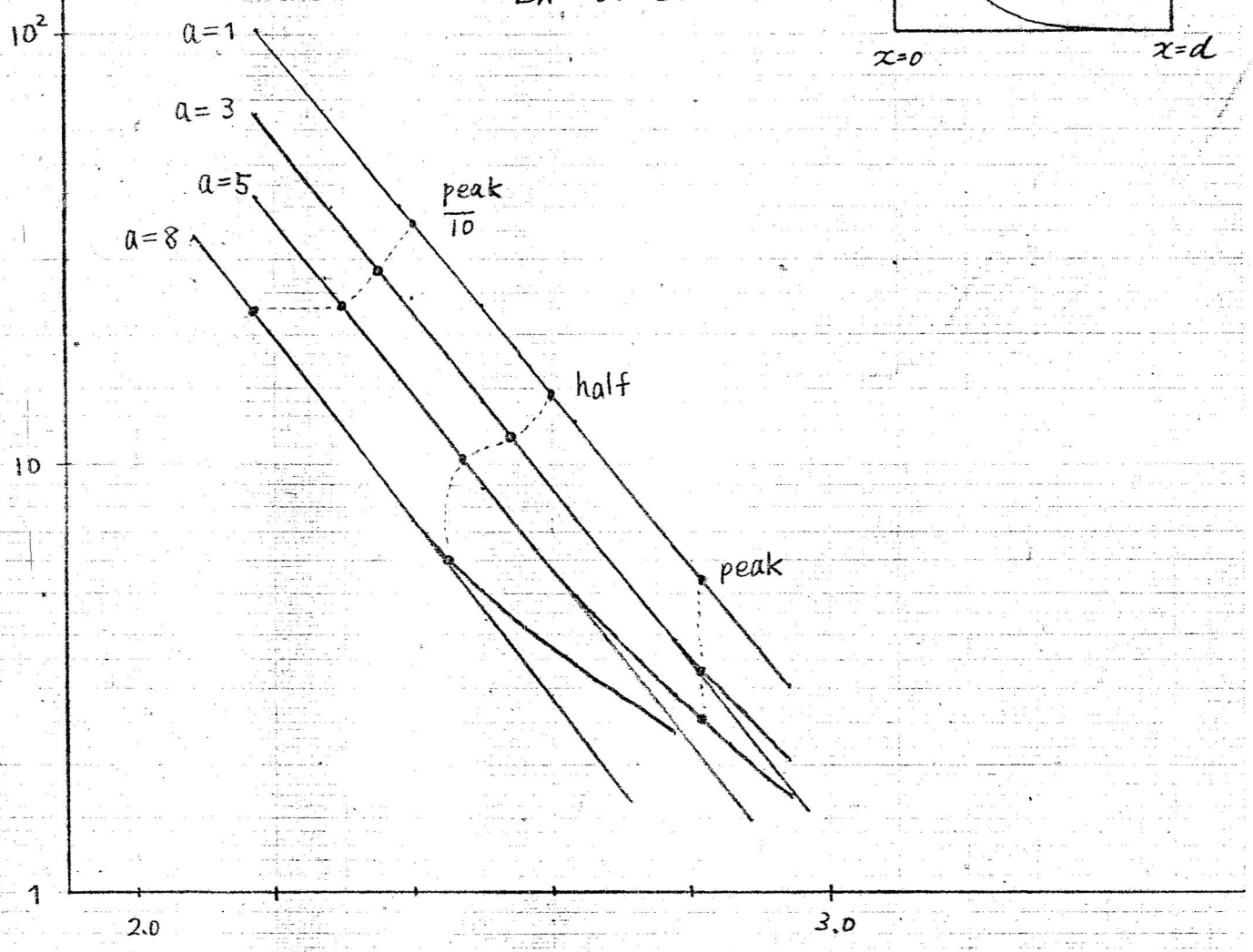
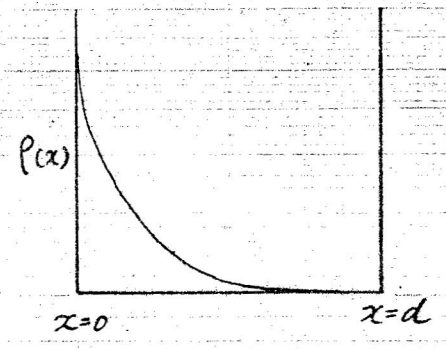
Tail 法

$$P(x) = b e^{-\frac{x}{d} a}$$

$$Q_{total} = 5.089 \times 10^{-8}$$

$$d = 40 \mu m$$

$$EA = 0.4 eV$$

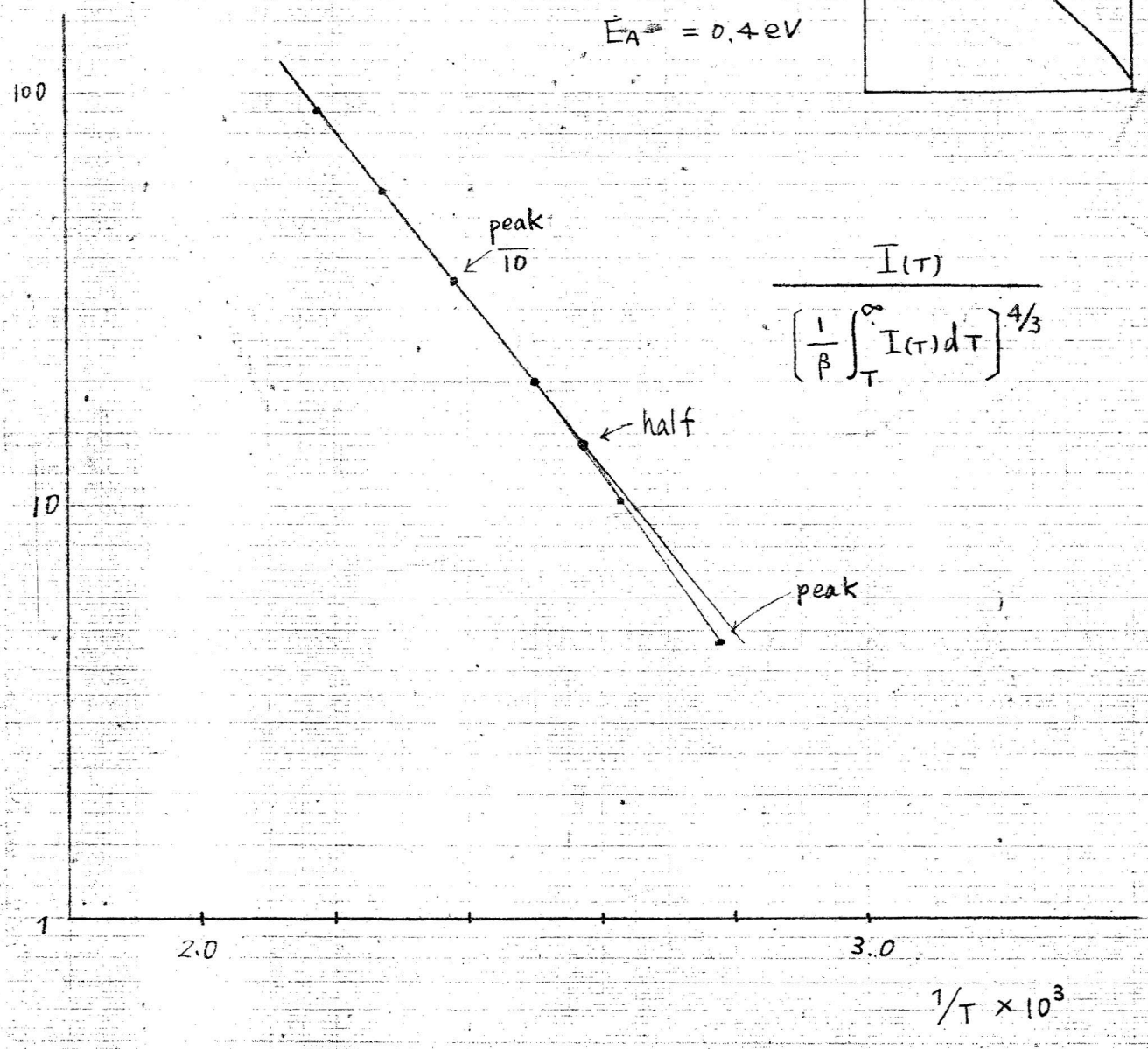
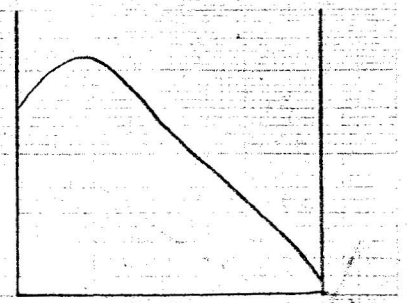


Tail 法

$$Q_{total} = 5.089 \times 10^{-8}$$

$$\bar{x}_{mean} = 14.46 \mu m$$

$$E_A = 0.4 eV$$

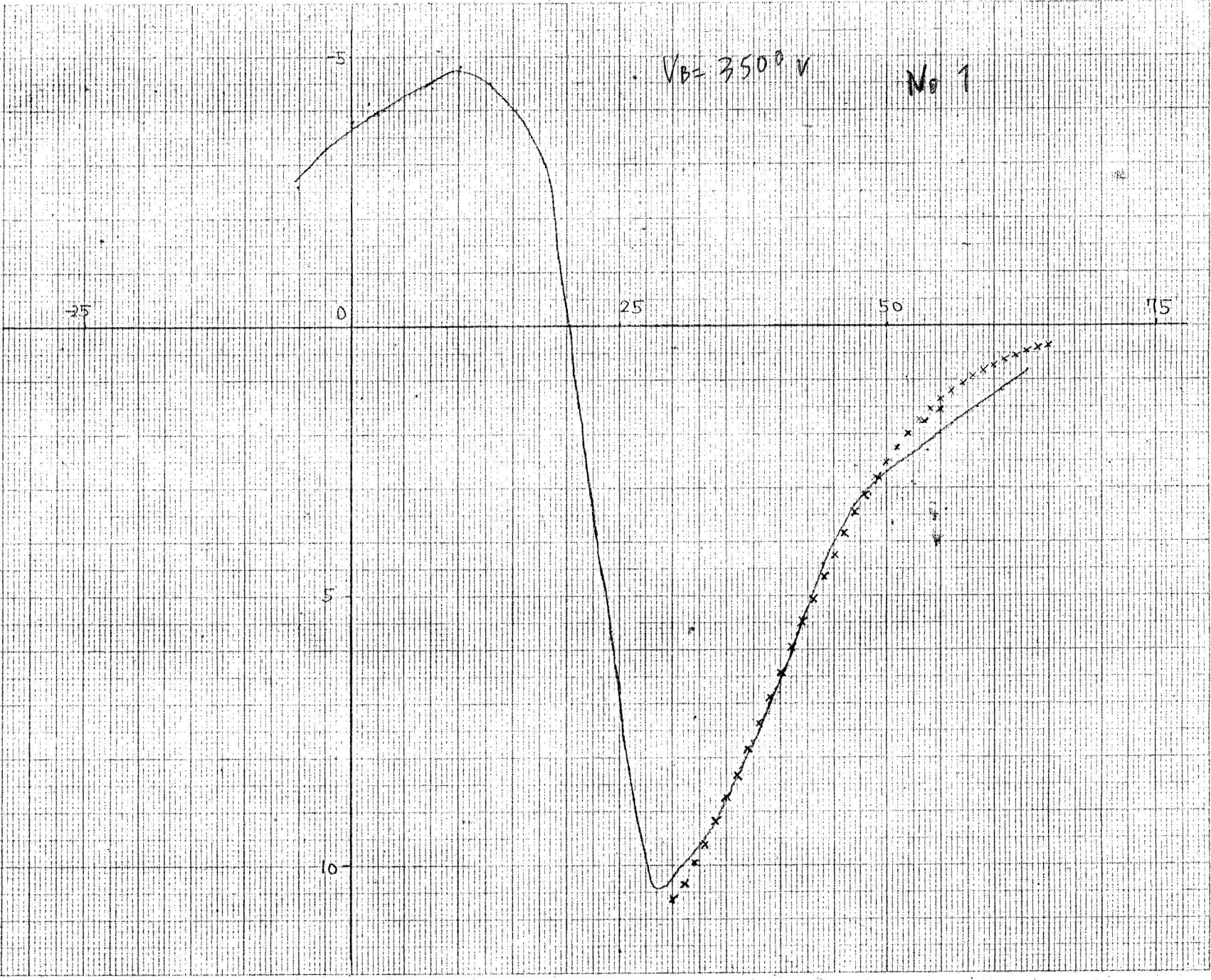


180X25074

PE3500

$V_{BE} = 3500 \text{ V}$

No 1



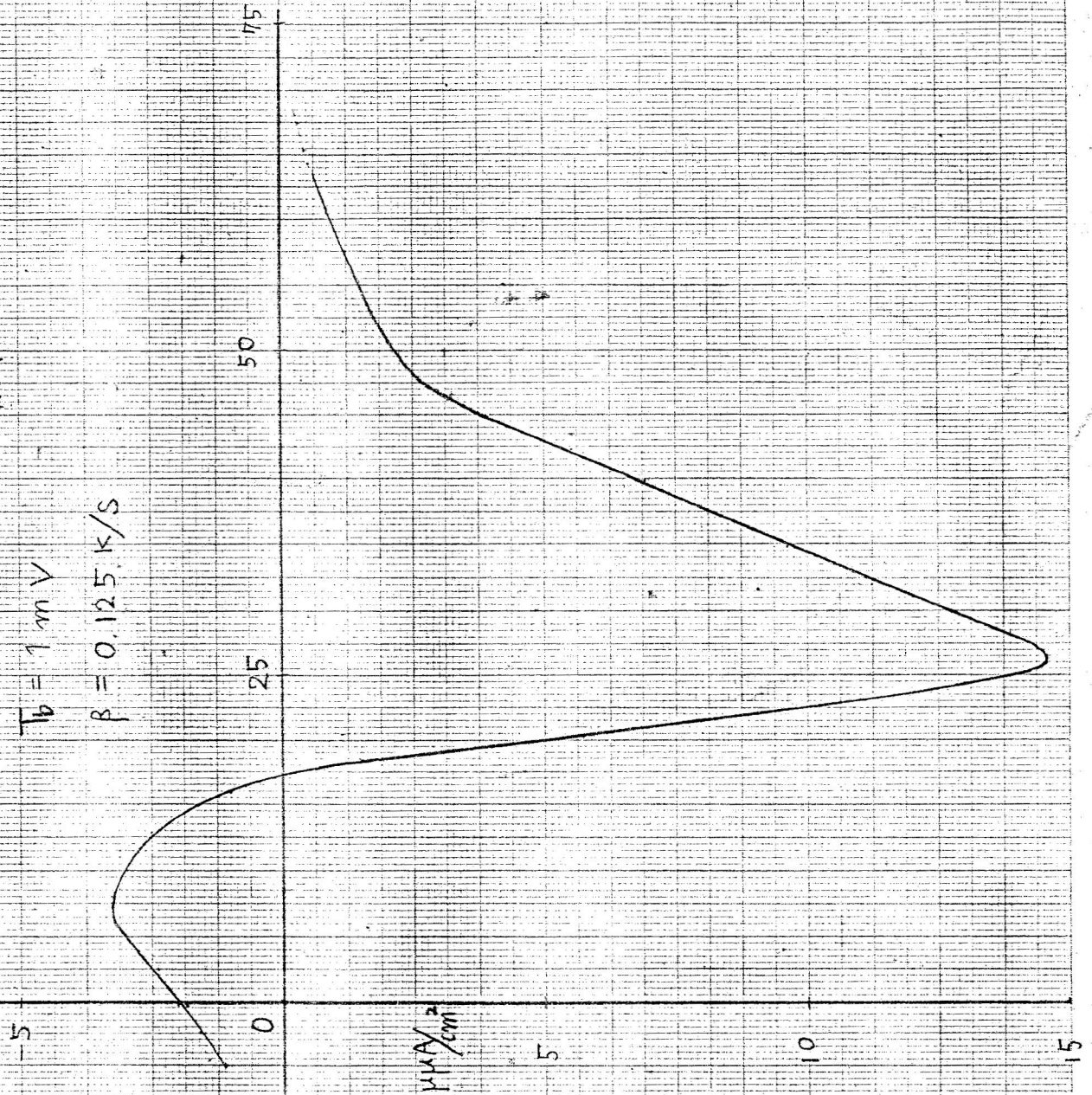
1 1 1 1

26

PE4000

$V_b = 4000 \text{ V}$
 $T_b = 1 \text{ mV}$
 $\beta = 0.125 \text{ K/S}$

No. 1

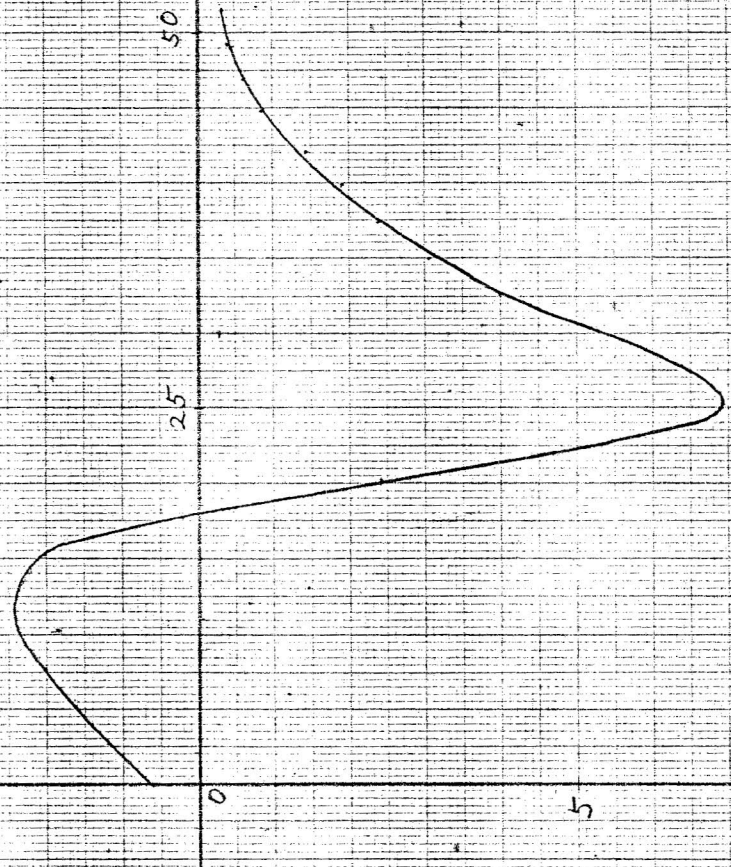


$\beta = 0.125 \text{ K}/\mu\text{C}$

$V_b = 4000 \text{ V}$

$T_b = 1.00 \text{ mV}$

$t_b = 30 \text{ sec}$



No. 1

Tail 法の 実験 への 応用

$$V_B = 4000 \text{ V}$$

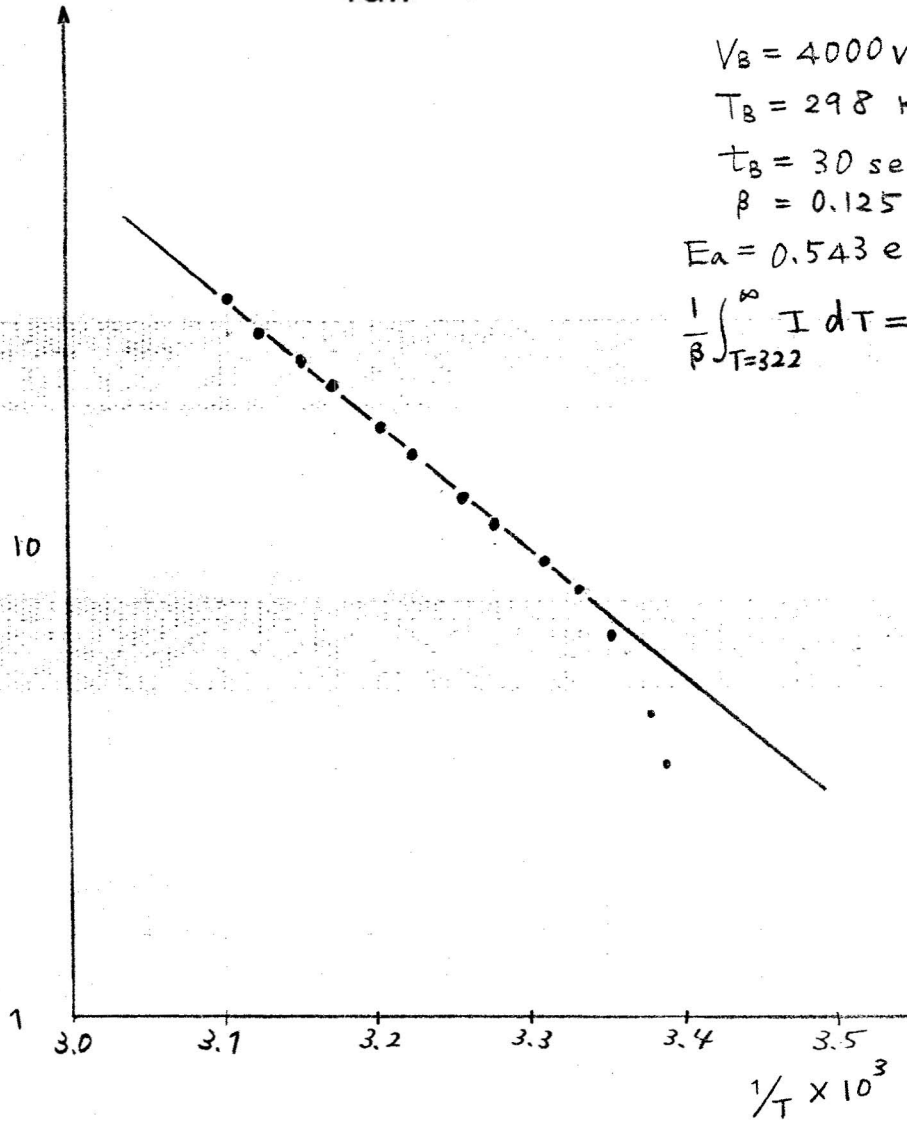
$$T_B = 298 \text{ K}$$

$$t_B = 30 \text{ sec}$$

$$\beta = 0.125 \text{ k/sec}$$

$$E_a = 0.543 \text{ eV}$$

$$\frac{1}{\beta} \int_{T=322}^{\infty} I dT = 1.413 \times 10^{-10} \text{ C}$$



No1

Tail 法の 実験結果への応用

$$V_B = 3500 \text{ V}$$

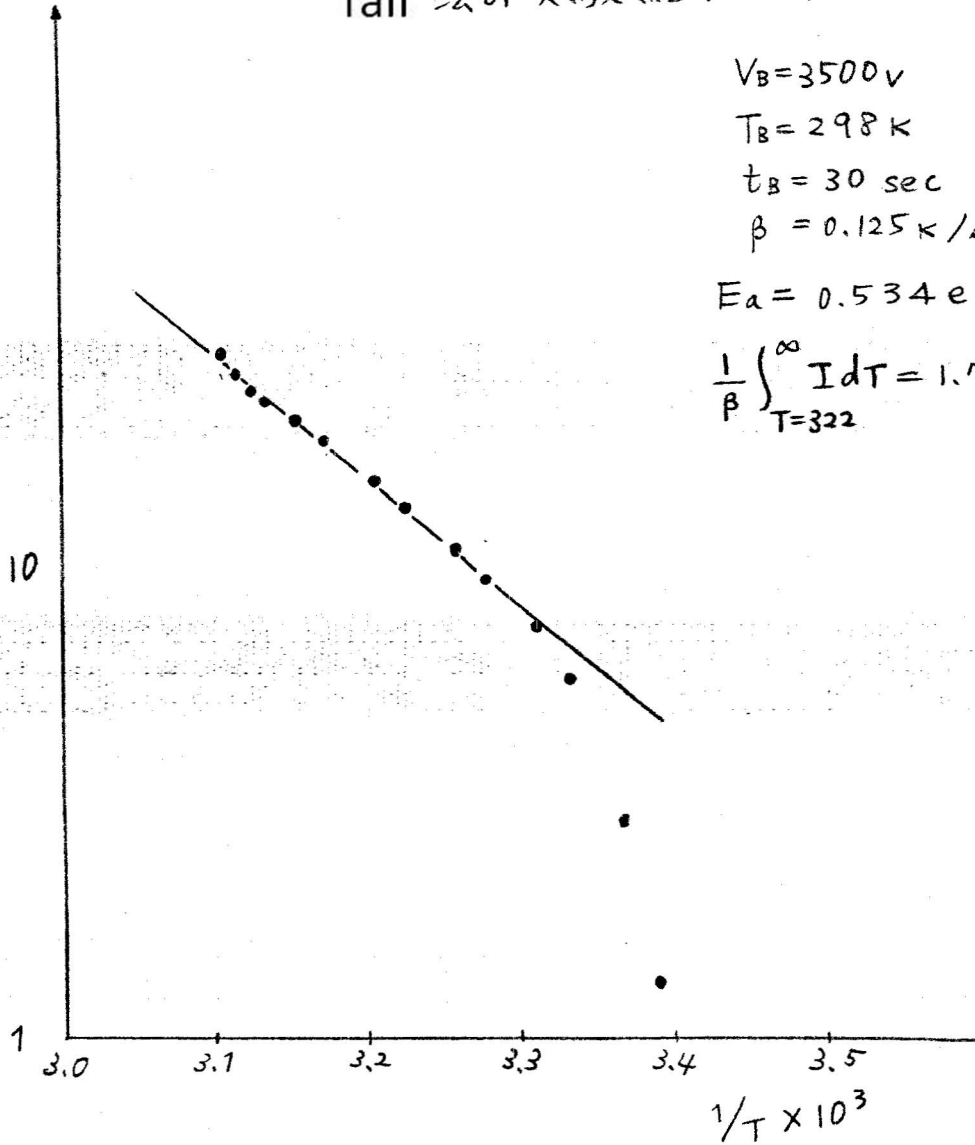
$$T_B = 298 \text{ K}$$

$$t_B = 30 \text{ sec}$$

$$\beta = 0.125 \text{ K/sec}$$

$$E_a = 0.534 \text{ eV}$$

$$\frac{1}{\beta} \int_{T=322}^{\infty} I dT = 1.779 \times 10^{10} \text{ C}$$



No2

Tail 法の実験への応用

$$V_B = 4000 \text{ V}$$

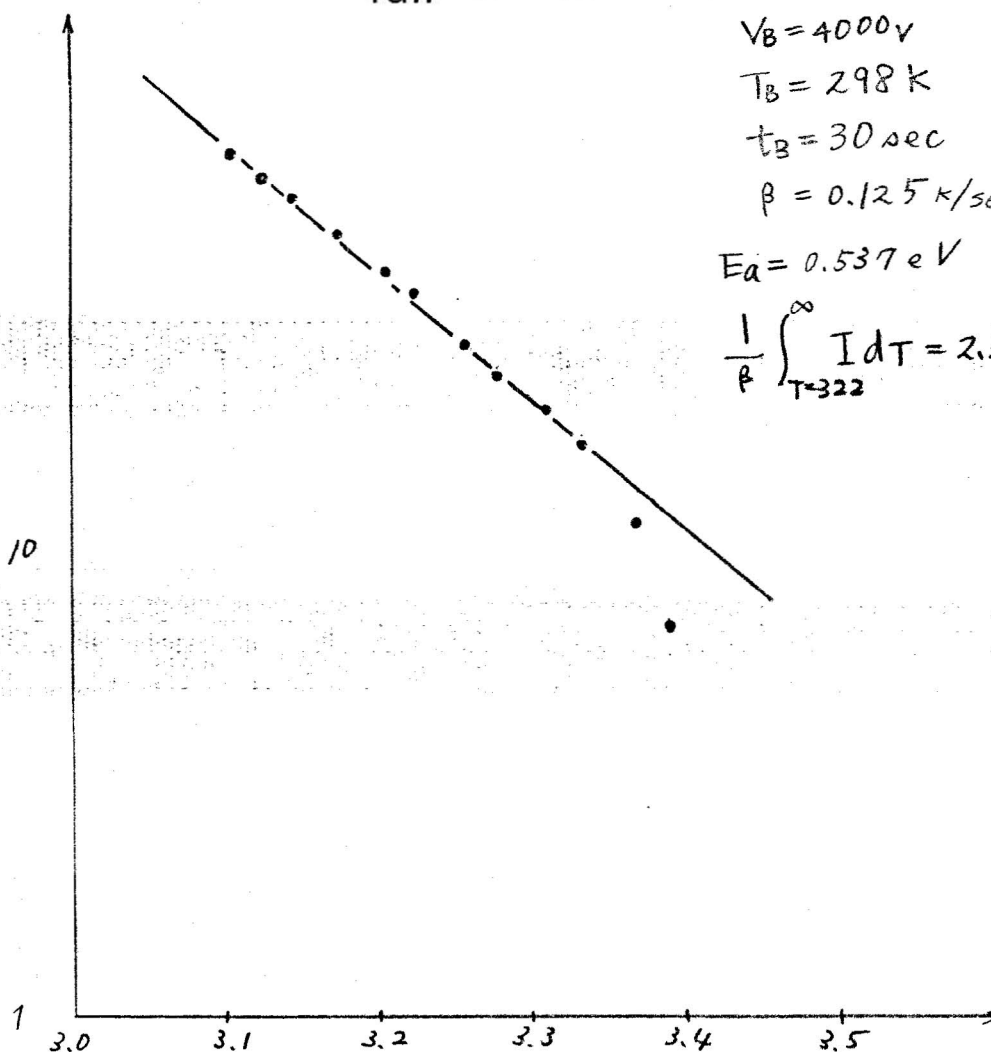
$$T_B = 298 \text{ K}$$

$$t_B = 30 \text{ sec}$$

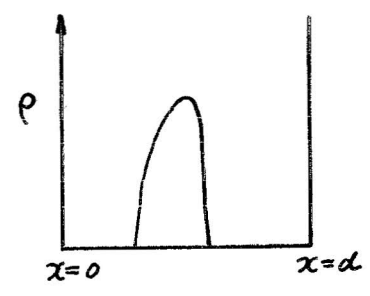
$$\beta = 0.125 \text{ K/sec}$$

$$E_a = 0.537 \text{ eV}$$

$$\frac{1}{P} \int_{T=322}^{\infty} I dT = 2.352 \times 10^{-10} \text{ C}$$



才 図に指数分布 ($d=1$) の場合の Initial rise を示す、また才 図に微分フェルミ分布の場合を示す。両図において破線は、改善された Initial rise plot を示している。この場合、指数分布においては、実線が破線の下に来るのに対し、微分フェルミ分布では逆となる事に注意しよう。



微分フェルミ分布を単純化して右図のような分布を考えよう。このように、両極からある範囲で電荷が無い場合で、電荷が電極に到るまでの程

度で、TSCがどのようになるかは、G.F.L. Ferreira

等が調べている。彼らの方法と、本論文で示した方法は異なっているので、簡単に示すことにする。

どちらかの電極に電荷が到達する時間を t_T とする。従って $t \leq t_T$ では ψ_0, ψ_d 共に不変であり

$$\psi_0 = F_0(0) , \quad \psi_d = F_0(d)$$

である。

$$\frac{dJ}{dt} = \frac{1}{2d} (\psi_0 - \psi_d) (\psi_0 + \psi_d + 2J) = \frac{Q}{2d\epsilon} (F_0(0) + F_0(d)) + 2J$$

よって

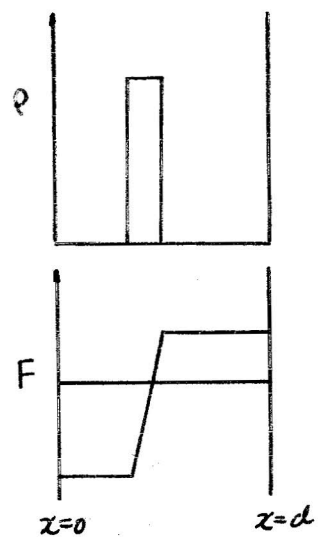
$$J(t) = \frac{F_0(0) + F_0(d)}{2} \left[\exp\left(\frac{Q}{d\epsilon} t\right) - 1 \right]$$

従って

$$I(t) = \frac{Q}{2d} (F_0(0) + F_0(d)) \mu^* \exp\left(\frac{Q}{d\epsilon} t\right)$$

このように、TSCには増加する量 μ^* の他に増加する量 $\exp\left(\frac{Q}{d\epsilon} t\right)$ が含まれる。この場合には、 $\exp(\)$ の寄与により Initial rise は温度上昇と共に、しだいに直線から上向きにずれてくる。微分フェルミ分布の場合には、両極近くの電荷密度は、電荷密度の特徴的大きさに比べて非常に小さいから、上の議論からその性質を理解することはできるだろう。 $\exp(\)$ という増加関数の意味を見るには、式() と上式を比較してみれば明らかとなる。すなわち $1 - 2\epsilon/d$ の増加に関連している。この量の増加は次のように考えると理解しやすい。

右図のような分布を考えたとき、 $x=0$ に近い面の電界の方が、 $x=d$ に近い面の電界~~よりも~~よりも強いから電荷面は速く運動する。従って、しびいに平均注入電荷距離は $x=0$ に向って移動する率になる。



微分系に分布の場合、Initial rise plot を十分な低温から行なわない限り、見かけ上大きな活生エネルギーを得る。一方指数分布の場合には、見かけ上小さな活生エネルギーを得る。この場合、改善された Initial rise plot によって TSC を直線化すれば、

図に破線で示したように、かなりピークに近い温度まで直線となる事が分かる。実際の計算では、パラメタの増加に伴って手続きが複雑になるから、最小自乗法により、計算機を利用するのが良いと思われる。

通常の Initial rise 法は、TSC の実測値を対数グラフに $1/T$ に対して目盛るだけでよいので大変に簡単な方法である。所が、改善された Initial rise 法では、目盛るべき曲線の中にすでに未知のパラメタが含まれているので、複雑であり、上述のように計算機の利用が考えられる。このような意味での複雑さが無く、しかも通常の Initial rise 法よりも良い結果を与えるものとして、H. J. Wintle, J. vanTurnhout は charge ratio plot という方法を提案している。彼らは矩形の場合の解を用いて、この方法を導いているので、ここで簡単に示すことにする。式()式において $x_0/d < 0.5$ 程度の場合には、

$$g \approx -\frac{1}{2d} \frac{x_0^2}{\tau + \frac{\epsilon}{en_r}} + \frac{en_r x_0^2}{2d\epsilon} = \frac{en_r x_0^2}{2d\epsilon} \frac{\tau}{\tau + \frac{\epsilon}{en_r}}$$

さらに

$$Q_{TSC}/\epsilon = g(\tau_d) \approx \frac{en_r x_0^2}{2d\epsilon}$$

とできて

$$\frac{g}{g(\tau_d) - g} \approx \frac{en_r \tau}{\epsilon}$$

と書ける。

これをより分かり易く書けば

$$\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T I dT \bigg/ \frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} I dT \approx \frac{enr}{\epsilon} \tau$$

となり

$$\tau = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \mu^* dT = \frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T \mu_0^* e^{-\frac{E}{kT}} dT \approx \frac{kT^2}{E\beta} \mu_0^* e^{-\frac{E}{kT}}$$

を用いれば

$$\frac{enr k \mu_0^*}{\epsilon E \beta} e^{-\frac{E}{kT}} \approx \frac{\frac{1}{\beta} \int_{T_0}^T I dT}{\frac{T^2}{\beta} \int_T^{\infty} I dT}$$

が得られる。これから活生化エネルギーが求められる。Turnhoutはこれを charge ratio plot と呼んだ。このような plot により、 $1/\tau$ との直線関係が得られる事の原因として、彼は、試料内に残っている電荷量が、電荷の減衰の割合を決定するからだと述べている。すなわち () 式の分母が、残っている電荷量に対応し、分子がそれまでに放出された電荷量に対応するという事である。オ 図からオ 図は各々矩形分布、SCLC 分布、指数分布、微分エルミ分布における通常の Initial rise 法と charge plot と比較したものである。これから分かるように、直線の良いのは矩形分布で $\epsilon = 5 \mu m$ の場合のみであって、他の場合には、Initial rise 法よりもわずかに良い程度であって、特に微分エルミ分布の場合には見かけ上、Initial rise よりも良くない結果を得る。このような事の原因は、charge ratio plot が TSC に現われる電荷の線維の側面をとらえているにすぎない事であると考えられる。オ 章に述べたように、電荷の線維には、総量の線維と対称性の線維が存在し、それぞれ、TSC に寄与してくる。charge ratio plot の導き方からも分かる通り、電荷が片寄せた分布をしている時に成立する方法である。片寄せた分布の場合には、前に示したように、総量の線維が支配的となるので、総量の線維のみを考慮しても良い近似となるであろう。所が、SCLC 分布等の場合には、対称性の線維も同等に寄与するので、上のような単純な近似は許されない。

性

才 図から 才 図は、Tail法を SCLC分布、指数分布、微分エルミ分布に適用した結果を示している。各図には、TSCの peak 温度、 ρ - J 電流の $1/2$ になる温度、 ρ - J 値の $1/10$ になる温度を示している。SCLC分布では、 ρ - J 近くまでかなり直線性が良く、指数分布では $a=1$ の時は完全に直線となるが、 a の増加とともに、直線性が悪くなり $a=8$ では TSC が ρ - J 値の半分以下となり、初めて直線となる。微分エルミ分布では、 ρ - J 近くでわずかに、直線からはずれてくる。

Tail法の導き方は、Tailの級数表現の第1項を用いているので、その成立範囲はおのずと制限を受ける事になる。しかし、その他に、 $U(\varphi)$ の Taylor展開を用いたりしているため、そのための制限も加わって来る。矩形で、 κ が d に近い場合などがその例である。Tail法が成立するのは、電荷密度が、試料全体でかなり均一に近い場合、すなわち、初期の不均一な分布から、しだいに電荷の緩和が起こり、十分高温とすれば、電荷分布は均一化されて来る、そのような温度領域でTail法が成立する。従って、初期の分布が非常に不均一である場合には、十分は均一化が起こるまでに長時間を要する事になる。矩形で κ が d に近い場合や、指数分布で a が大きい場合などがそれに相当する。このとき、Initial rise 法と関連して述べたように、電荷の減衰が支配的であるから、それを考慮した近似を用いるのが妥当である。

電圧を加えて注入する場合、コロト充電の場合でも長時間に渡って充電を行なうならば、電荷分布が極端に片寄る事は考えられない、従ってこのような場合にはTail法を適用する事が許されるであろう。

低密度ポリエチレン(厚さ $40\mu\text{m}$)にアルミニウム電極を蒸着した試料に電圧印加により、電荷を注入した時のTSCにTail法を適用する。才 図, 才 図は右々、同一の試料に 4000V , 3500V の電圧印加により注入を行なった場合のTSC, 才 図は別の試料に 4000V 印加したときのTSCである。印加温度は 298K , 印加時間 30 秒である。

Tail法を用いる場合、実験上TSCが全ての温度範囲に渡って知られているのではなく、電流値の小さな所は不明確になるので、電流の積分を無限の温度まで必要な精度で行なえるとは限らない。従って、実際に応用する場合には、ある限界以上の温度におけるTSCの積分値を未知の数として決定する必要がある。すなわち、

$$\frac{I}{\left[\frac{1}{\beta} \int_T^{\infty} I dT \right]^{4/3}} = \frac{I}{\left[\frac{1}{\beta} \int_T^{T_c} I dT + C \right]^{4/3}}$$

としてCを決定しなくてはならない。今の場合 $T_c=322K$ と取った。結果を比較すると、活生化エネルギーは $0.540 eV$ 前後の値となり、良く一致している。ポリエチレンの初動度の測定は、色々な方法により行なわれている。ちなみに高電圧パルス法¹⁾によれば、 $10^4 \sim 10^3 cm^2/vsec$ で活生化エネルギーは $0.24 eV$ 、電荷減衰法²⁾によれば、 $10^9 \sim 10^7 cm^2/vsec$ で活生化エネルギーは $0.92 eV$ という値が報告されている。このように測定方法によって、値に大きなバラつきがある、この事は、電子のエネルギーによって初動度、及びその活生化エネルギーが異なると考えられるので、高電圧パルス法では、高エネルギーの電子の初動度を測定し、電荷減衰法では、トラップの効果すなわち捕獲や放出などを含んだ、見かけの初動度を測定しているとして、解釈されている。高分子の中において比較的よく研究されている。ポリエチレンにおいても、その初動度に関して確定的見解は得られていない。一般的には、各エネルギーにおける初動度、及び、取扱っている現象に關与する電子のエネルギー分布が有って初めて電流を求める事ができるのだが、そのような詳細な議論の段階には致っていないので、実験的に得られた初動度は、一つの現象論的表現を与えるという事で満足しなくてはならない。従って、TSCの解釈では、TSCから得られる現象論的初動度を用いるのが最も正しいと考えられる。

1) 田中他 電学誌 93-A, 473 (1973)

2) D.K. Davies J. Phys. D Appl. Phys 5, 162 (1972)

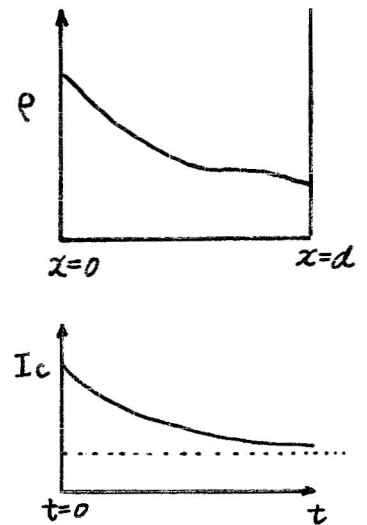
トラップの問題を除外したとしても（実際上では、いわゆる shallow trappのみを考慮している）Tale法が、実験上有効なデータ範囲で用いられるか、どうかは問題となる。前述のように、Tale法は、初期分布が均一なほど有効である。従って、初期分布の均一性について何らかの目安を得る事は重要である。一般的な分布について、平均注入距離 \bar{x} と均一性は、幾何学的な意味では、確らずしも対応しないが、応用上、特別に特異な分布を考へない限り、良い目安となると考えられる。 $x=0$ を注入電極としたとき電圧印加により右図のような分布が形成されたとするれば、そのときの吸収電荷（右図で実線と点線の間の面積） Q_a は

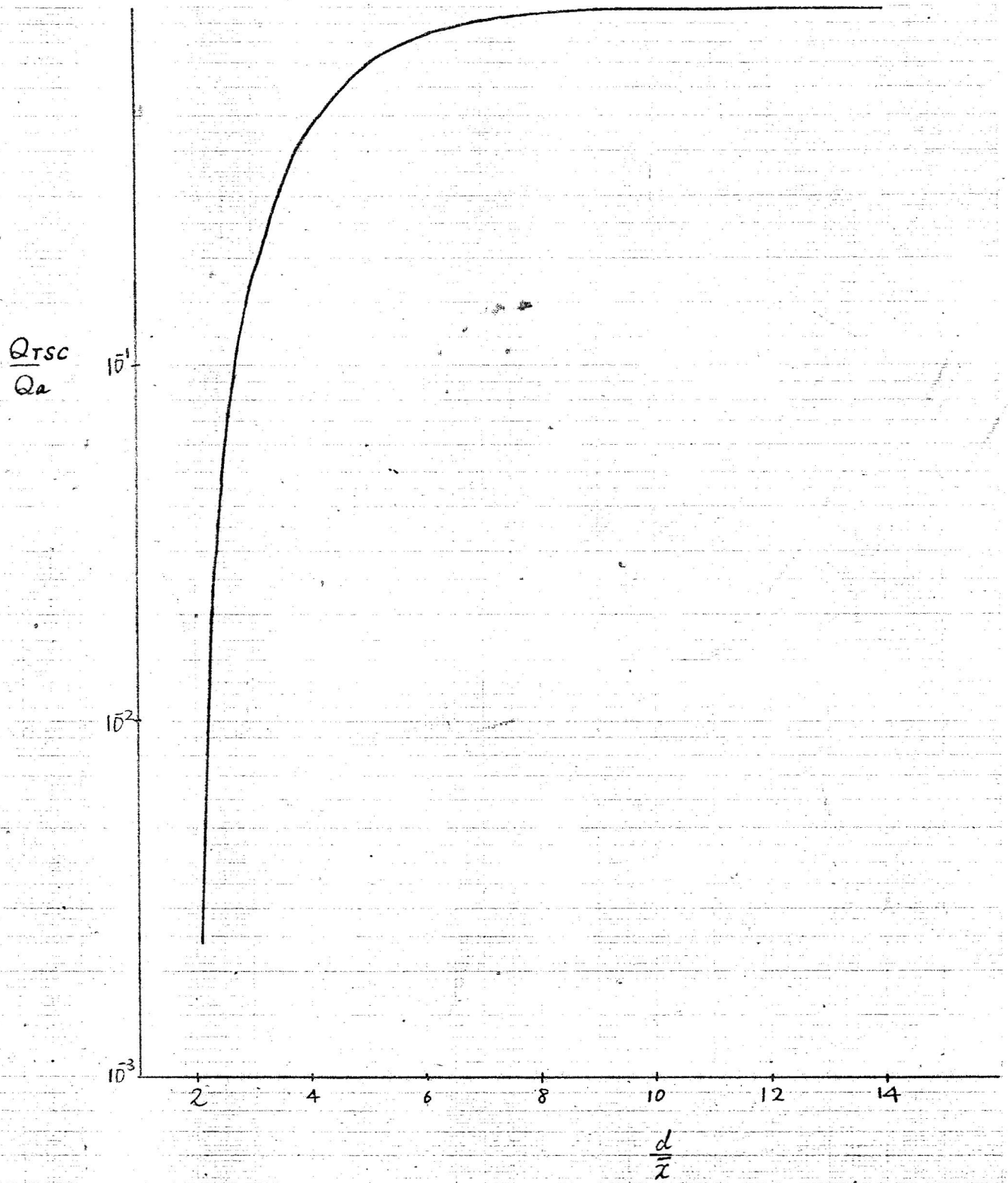
$$Q_a = \int_0^d \frac{x}{d} P(x) dx = Q_t \frac{\bar{x}}{d}$$

で与えられる。TSC測定を行なった時に観測される電荷量 Q_{TSC} の評価として矩形の場合のものを用いければ、 Q_{TSC}/Q_a は次のようになる

$$\frac{Q_{TSC}}{Q_a} = 1 - \frac{d^2}{4\bar{x}^2} \exp\left(2 - \frac{d}{\bar{x}}\right)$$

従って、これから \bar{x}/d を評価できるので、均一性の目安を得る事ができる。又図に上式の結果を示す。上では矩形を用いているが、一般の場合にも、計算する事は容易である。





平均注入距離による TSC電荷量と吸収電荷の比の変化