ホッピング法を用いた空間電荷分極による 誘電分散の数値解析

正員 岩本 光 正 (東工大)

正員 日野 太 郎 (東工大)

1. ま え が き

イオンの空間電荷分極による誘電分散には、双極子分極による分散と異なり、低周波領域で誘電率が異常に大きくなる現象^{(1)~(4)}やバイアス電圧によって分散曲線が変化することなど⁽⁵⁾、いろいろな特徴がみられている。しかしこの分極は、空間電荷電界の中をイオンが巨視的に移動することによるため、双極子のように簡単に扱うことができない。最近、この問題をイオンの拡散とドリフトを考慮して解析し⁽⁶⁾、誘電率の周波数特性を説明することに成功しているが、イオン濃度の小さい場合を対象にして空間電荷電界を無視して理論が進められている。しかし、この電界も考慮して理論解析することは非常に困難と考えられる。そこで筆者らは、今まで静電界で行なってきたホッピング法による数値解析を用いて空間電荷電界も含めた交流電界の解析を試みる。

すなわち、本論文ではホッピング法によって空間電荷分極の誘電率を解析するための基本的な関係式を導き、これを用いて数値計算する方法を与え、周波数やイオン濃度あるいはバイアス電圧などを変えた場合の計算結果を示して、これを従来報告されている分散や吸収の特性と対比する。更に、試料内の位置におけるイオン濃度変化の位相関係なども検討する。

2. 誘電分散を示す式

ホッピング法によるイオン空間電荷分極の数値解析では、既に前報⁽⁷⁾で示したように、電圧印加方向に試

第1図 試料内の荷電粒子の位置および電位
Fig. 1. Positions of charged particles and potentials in a specimen.

料を $n-1$ 等分してそこにポテンシャル井戸を考え、隣接井戸間には W のポテンシャルの山があるとした。すなわち第1図に示すとおりで、各井戸のポテンシャルを $\phi_k (k=1, 2, \dots, n)$ 、井戸間の中間のポテンシャルを $\phi_{k+1/2}$ とし、井戸には N_k 個のイオンが存在する。これらのイオンはホッピング距離 l を隔てた井戸間で山を越えて遷移し、空間電荷分極が形成されるとした。このようなイオンホッピングのモデルで、次のような諸関係式を用いて分極が解析された。すなわち、各井戸の位置 k におけるイオン数の時間的変化 dN_k/dt は

$$\begin{aligned} \frac{dN_k}{dt} = & \omega_{k-1,k} N_{k-1} \\ & - (\omega_{k,k-1} + \omega_{k,k+1}) N_k \\ & + \omega_{k+1,k} N_{k+1} \quad (k=1, 2, 3, \dots, n) \\ \omega_{k,k-1} = & \nu \exp(-W/KT) \\ & \times \exp\{-q(\phi_{k+1/2} - \phi_k)/KT\} \\ \omega_{k,k-1} = & \nu \exp(-W/KT) \\ & \times \exp\{-q(\phi_{k-1/2} - \phi_k)/KT\} \\ & \dots\dots\dots (1) \end{aligned}$$

また、ポテンシャル ϕ_k はポアソンの式を満足すると

Numerical Analysis of Dielectric Dispersion due to Space Charge Polarization Using Hopping Method. By Mitsumasa Iwamoto, Member & Taro Hino, Member (Faculty of Engineering, Tokyo Institute of Technology).

岩本光正: 正員, 東京工業大学工学部電気・電子工学科
日野太郎: 正員, 東京工業大学工学部電気・電子工学科

して、

$$\phi_k = \frac{q l^2 N_i}{d \varepsilon} \left\{ (n-k) \sum_{i=1}^k (i-1) \frac{N_i}{N_i} + (k-1) \sum_{i=k+1}^n (n-i) \frac{N_i}{N_i} \right\} + \frac{k-1}{n-1} V \quad (2)$$

上の両式で $\omega_{k,k+1}$ と $\omega_{k,k-1}$ は、それぞれ k の井戸から隣接する $k+1, k-1$ の井戸へのイオンの遷移確率であり、 ν は井戸におけるイオンの振動数、 K はボルツマン定数、 T は絶対温度、 q はイオンの電荷、 d と ε は試料の厚さと誘電率で、 V は印加された直流電圧である。更に、一方の電極電位 ϕ_1 を零とおいて、

$$\phi_n = V \quad (3)$$

単位面積あたりの全イオン数 N_i は次式とした。

$$N_i = \sum_{k=1}^n N_k \quad (4)$$

以上の基本関係式を用いて空間電荷分極を解析した前報⁽⁷⁾⁽⁸⁾では、次のような条件がおかれた。

- (i) 試料の内部に単一の可動イオンが存在する。
- (ii) 電極面は可動イオンに対してブロッキングである。
- (iii) 可動イオンの遷移は隣接する井戸へのみとする。
- (iv) イオンの発生と消滅はない。

上述のような、今までの研究を基盤として交流電圧印加の場合を取り扱うにあたり、更に次の条件がおかれる。

(v) 印加電圧 V は直流バイアス電圧 V_0 に正弦波の交流電圧 $\hat{V} e^{j\omega t}$ を重畳したものとする。

$$V = V_0 + \hat{V} e^{j\omega t} = V_0 + \delta V \quad (5)$$

ただし、 $V_0=0$ でもよい。

(vi) 各位置のイオン数 N_k は上記の交流電圧と同じ周期で変動する。

(vii) 交流電圧が零の場合のイオン数 N_k^0 を基準とした N_k の変化分は交流電圧と同じく正弦波であるとするが、位相と振幅は各位置で異なる。すなわち、

$$N_k = N_k^0 + \hat{N}_k e^{j(\omega t + \phi_k)} = N_k^0 + \delta N_k \quad (6)$$

(5)、(6)式で交流電圧とイオン数の変化分を δV と δN_k としたが、これらは δV の変化に対して、 δN_k の変化が N_k^0 のような基準値に対してかなり小さいような値であるとする。

さて、交流電圧 δV が無い場合には各位置のイオン数やポテンシャルなどは時間変化しないから、この場合の諸量を肩に零を付けて N_k^0 と同じように示し、 δV を印加した場合の時間的な変化分を δN_k のよう

に示す。例えば、 $\phi_k = \phi_k^0 + \delta \phi_k$ となる。また、(1)式より遷移確率は

$$\omega_{k,k+1} = \nu \exp(-W/KT) \exp \left\{ \left\{ -q/KT \times \{(\phi_{k+1/2}^0 - \phi_k^0) + \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k)\} \right\} \right\} \\ = \omega_{k,k+1}^0 \exp \left\{ -q \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k)/KT \right\} \\ \doteq \omega_{k,k+1}^0 \{ 1 - q \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k)/KT \} \quad (7)$$

$$\omega_{k,k-1} = \omega_{k,k-1}^0 \exp \left\{ -q \delta(\phi_{k-1/2} - \phi_k)/KT \right\} \\ \doteq \omega_{k,k-1}^0 \{ 1 - q \delta(\phi_{k-1/2} - \phi_k)/KT \} \quad (8)$$

ここで、上式では $\delta(\phi_{k\pm 1/2} - \phi_k)$ が小さいとして指数関数項を展開し一次近似をとったが、この関係は前報⁽⁹⁾で詳しく述べたように、それが大きい場合にも成り立つものである。また、前述の(2)式より

$$\delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k) = - \frac{q l^2 N_i}{2 d \varepsilon} \left\{ \sum_{i=1}^k (i-1) \delta \left(\frac{N_i}{N_i} \right) - \sum_{i=k+1}^n (n-i) \delta \left(\frac{N_i}{N_i} \right) \right\} + \frac{l}{2d} \delta V \\ \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_{k+1}) = - \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k) \quad (9)$$

さて、(vii)項の条件を用いれば(1)式で $dN_k/dt = j\omega \delta N_k$ となるから、(8)式も考慮して

$$j\omega \delta N_k = \omega_{k-1,k}^0 \left\{ 1 - \frac{q}{KT} \delta(\phi_{k-1/2} - \phi_{k-1}) \right\} \\ \times (N_{k-1}^0 + \delta N_{k-1}) - \omega_{k,k-1}^0 \\ \times \left\{ 1 - \frac{q}{KT} \delta(\phi_{k-1/2} - \phi_k) \right\} (N_k^0 + \delta N_k) \\ - \omega_{k,k+1}^0 \left\{ 1 - \frac{q}{KT} \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k) \right\} \\ \times (N_k^0 + \delta N_k) + \omega_{k+1,k}^0 \\ \times \left\{ 1 - \frac{q}{KT} \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_{k+1}) \right\} \\ \times (N_{k+1}^0 + \delta N_{k+1}) \dots \dots \dots (10)$$

交流電圧が零のときは、各部の電流は零であって基準値の間には次の関係がある。

$$\omega_{k,k+1}^0 N_k^0 = \omega_{k+1,k}^0 N_{k+1}^0 \\ (k=1, 2, \dots, n-1) \dots \dots (11)$$

また、変化分は基準値に対してはかなり小さいとしたことから、変化分の二次の項を次のように零とみる。

$$\left. \begin{aligned} \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k) \cdot \delta N_k &= 0 \\ \delta(\phi_{k+1/2} - \phi_{k+1}) \cdot \delta N_{k+1} &= 0 \end{aligned} \right\} \dots \dots (12)$$

(11)、(12)式の関係を(10)式に適用すれば、

$$\begin{aligned}
j\omega\delta N_k &= \omega_{k-1,k^0}\delta N_{k-1} - (\omega_{k,k-1^0} + \omega_{k,k+1^0})\delta N_k \\
&\quad + \omega_{k+1,k^0}\delta N_{k+1} \\
&\quad - \frac{q}{KT}\omega_{k-1,k^0}N_{k-1^0}\delta(\phi_{k-1/2} - \phi_k) \\
&\quad + \frac{q}{KT}\omega_{k,k-1^0}N_{k^0}\delta(\phi_{k-1/2} - \phi_k) \\
&\quad + \frac{q}{KT}\omega_{k,k+1^0}N_{k^0}\delta(\phi_{k+1/2} - \phi_k) \\
&\quad - \frac{q}{KT}\omega_{k+1,k^0}N_{k+1^0}\delta(\phi_{k+1/2} - \phi_{k+1}) \\
&\quad \dots\dots\dots(13)
\end{aligned}$$

上式の ϕ_k の項に(9)式と(11)式の関係を用いて整理すると、

$$\begin{aligned}
j\omega\delta\rho_k &= \omega_{k-1,k^0}\delta\rho_{k-1} - (\omega_{k,k-1^0} + \omega_{k,k+1^0})\delta\rho_k \\
&\quad + \omega_{k+1,k^0}\delta\rho_{k+1} + A_{k-1}\sum_{i=1}^{k-1}(i-1)\delta\rho_i \\
&\quad - A_{k-1}\sum_{i=k}^n(n-i)\delta\rho_i - B_{k-1}\delta V \\
&\quad - A_k\sum_{i=1}^k(i-1)\delta\rho_i \\
&\quad + A_k\sum_{i=k+1}^n(n-i)\delta\rho_i + B_k\delta V \\
&\quad (k=1, 2, \dots, n) \dots\dots(14)
\end{aligned}$$

ただし、上式の ρ_k, A_k, B_k は次の量である。

$$\left. \begin{aligned}
\rho_k &= qN_k/N_t \\
A_k &= \frac{ql^2N_t}{d\epsilon KT}\omega_{k,k+1^0}\rho_{k^0} \\
B_k &= \frac{l}{dKT}\omega_{k,k+1^0}\rho_{k^0}, \\
\rho_{k^0} &= \frac{qN_{k^0}}{N_t}
\end{aligned} \right\} \dots\dots(15)$$

さて、(14)式の n 元の連立方程式を解いて、 $\delta\rho_k/\delta V$ ($k=1, 2, \dots, n$) なる n 個の解を得るならば、複素誘電率 ϵ^* で示される誘電分散を求めることができる。すなわち、イオンの移動のみによって発生した分極電荷 δP は、基準値 N_{k^0} と N_k の差つまり δN_k によって次のように示される。

$$\begin{aligned}
\delta P &= \sum_{k=1}^n q(k-1)l(N_k - N_{k^0})/d \\
&= \sum_{k=1}^n N_k l(k-1) \frac{\delta\rho_k}{d} \dots\dots\dots(16)
\end{aligned}$$

$D=\epsilon^*E$ で示される試料の複素誘電率は、空間電荷分極すなわち δP による成分と、試料の静電容量 $\epsilon\delta E = \epsilon_0\epsilon_s\delta E$ による成分および他の双極子分極などによる成分の和で示されるが、本論文では空間電荷分極の

みによる誘電率を扱うことにする。従って、この場合 $E=\delta V/d$ となるから

$$\epsilon^* = d \frac{\delta P}{\delta V} = N_t d \sum_{k=1}^n \frac{k-1}{n-1} \left(\frac{\delta\rho_k}{\delta V} \right) \dots\dots\dots(17)$$

$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$ とすれば、(16)、(17)式より

$$\begin{aligned}
\epsilon' &= N_t d \sum_{k=1}^n \frac{k-1}{n-1} \operatorname{Re} \left(\frac{\delta\rho_k}{\delta V} \right) \\
\epsilon'' &= -N_t d \sum_{k=1}^n \frac{k-1}{n-1} \operatorname{Im} \left(\frac{\delta\rho_k}{\delta V} \right) \dots\dots\dots(18)
\end{aligned}$$

上式が空間電荷分極の誘電分散を示す式である。この式における $\delta\rho_k/\delta V$ は $(q\delta N_k/N_t\delta V)$ であり、初めに(5)、(6)式で示したように、この量は複素量であり、(18)式の $\operatorname{Re}(\delta\rho_k/\delta V)$ と $\operatorname{Im}(\delta\rho_k/\delta V)$ は、それぞれその実部と虚部を表わしている。従って、この解を与える(14)式は n 元の複素連立方程式となる。次章に(14)式の解き方を示す。

3. (14)式の解法

(14)式の両辺を δV で割ると、 n 個の $(\delta\rho_k/\delta V)$ ($k=1, 2, \dots, n$) の因数を含む項と B_{k-1}, B_k の項となる。これを整理して $k=1, 2, \dots, n$ の順に書くと、

$$\begin{aligned}
&\sum_{i=1}^{k-2} (i-1)(A_{k-1} - A_k) \left(\frac{\delta\rho_i}{\delta V} \right) \\
&\quad + \{\omega_{k-1,k^0} + (k-2)(A_{k-1} - A_k)\} \left(\frac{\delta\rho_{k-1}}{\delta V} \right) \\
&\quad - \{j\omega + \omega_{k,k-1^0} + \omega_{k,k+1^0} + A_k(k-1) \\
&\quad + A_{k-1}(n-k)\} \left(\frac{\delta\rho_k}{\delta V} \right) + \{\omega_{k+1,k^0} \\
&\quad - (A_{k-1} - A_k)(n-k-1)\} \left(\frac{\delta\rho_{k+1}}{\delta V} \right) \\
&\quad + \sum_{i=k+2}^n (n-i)(A_k - A_{k-1}) \left(\frac{\delta\rho_i}{\delta V} \right) \\
&= B_{k-1} - B_k \quad (k=1, 2, 3, \dots, n) \dots\dots\dots(19)
\end{aligned}$$

この連立方程式をマトリクス表示すれば、

$$\mathbf{A}\mathbf{X} = \mathbf{B} \dots\dots\dots(20)$$

ここで、

$$\mathbf{X}^T = \left[\frac{\delta\rho_1}{\delta V}, \frac{\delta\rho_2}{\delta V}, \dots, \frac{\delta\rho_n}{\delta V} \right] \dots\dots\dots(21)$$

$$\begin{aligned}
\mathbf{B}^T &= [-B_1, B_1 - B_2, B_2 - B_3, \dots, \\
&\quad B_{n-2} - B_{n-1}, B_{n-1}] \dots\dots\dots(22)
\end{aligned}$$

また、 $\mathbf{A}$ は(19)式の $(\delta\rho_i/\delta V)$ の係数をその第 k 行の成分 $[\mathbf{A}]_k$ とするようなマトリクスであり、

$$\begin{aligned}
[\mathbf{A}]_k &= [0, (A_1 - A_2), 2(A_2 - A_3), \dots \\
&\quad \dots, (k-3)(A_{k-3} - A_{k-2}), \\
&\quad \omega_{k-1,k^0} + (k-2)(A_{k-1} - A_k), \\
&\quad -\{j\omega + \omega_{k,k-1^0} + \omega_{k,k+1^0}
\end{aligned}$$

$$\begin{aligned}
 &+A_k(k-1)+A_{k-1}(n-k)\}, \\
 &\omega_{k+1,k^0}-(n-k-1)(A_{k-1}-A_k), \\
 &(n-k-2)(A_k-A_{k-1}), \dots, \\
 &\dots, (A_{n-1}-A_{n-2}), 0\} \\
 &\dots\dots\dots(23)
 \end{aligned}$$

A, X, B は次のような性質を持っていることがすぐわかる。

(i) ベクトル X は複素数の成分から成る：これは $\delta\rho_k$ と δV が位相差を持つことによる。

(ii) ベクトル B は実数の成分から成る：これは (15) 式よりわかる。

(iii) マトリクス A はその対角成分だけが複素数で、その他は実数である：これは (19) 式を見てすぐ知れる。すなわち、 $(\delta\rho_k/\delta V)$ の係数のみに虚数 $j\omega$ が含まれているだけである。

(i)~(iii) の性質から A, X, B の成分を次のように複素数表示をする。

$$\left. \begin{aligned}
 \delta\rho_k/\delta V &= x_k^R + jx_k^I \\
 B_{k-1} - B_k &= b_k \\
 A_{ik} &= a_{ik} + \delta(i, k)j\omega \\
 (\delta(i, k)_{i=k} &= 1, \delta(i, k)_{i \neq k} = 0)
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(24)$$

ただし、 $x_k^R, x_k^I, b_k, a_{ik}$ はすべて実数である。上式を用いると (20) 式は

$$\begin{aligned}
 &\begin{pmatrix} a_{11} + j\omega & a_{12} & a_{13} & \dots\dots\dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} + j\omega & a_{23} & \dots\dots\dots & a_{2n} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{k1} & a_{k2} & \dots & a_{kk} + j\omega & \dots & a_{kn} \\ \vdots & \vdots & \vdots & \vdots & \ddots & \vdots \\ a_{n1} & a_{n2} & \dots\dots\dots & a_{nn} + j\omega \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x_1^R + jx_1^I \\ x_2^R + jx_2^I \\ \vdots \\ x_k^R + jx_k^I \\ \vdots \\ x_n^R + jx_n^I \end{pmatrix} \\
 &= \begin{pmatrix} b_1 \\ b_2 \\ \vdots \\ b_k \\ \vdots \\ b_n \end{pmatrix} \dots\dots\dots(25)
 \end{aligned}$$

上式より次の連立方程式が得られる。

$$\begin{aligned}
 &a_{k1}x_1^R + a_{k2}x_2^R + \dots + a_{kn}x_n^R - \omega x_k^I \\
 &\quad + j(\omega x_k^R + a_{k1}x_1^I + a_{k2}x_2^I \\
 &\quad + \dots + a_{kn}x_n^I) \\
 &= b_k \quad (k=1, 2, 3, \dots, n) \dots\dots\dots(26)
 \end{aligned}$$

(26) 式は実数部と虚数部に分離して、次のように $2n$ 元の実数の連立方程式となる。

$$\left. \begin{aligned}
 a_{k1}x_1^R + a_{k2}x_2^R + \dots + a_{kn}x_n^R - \omega x_k^I &= b_k \\
 \omega x_k^R + a_{k1}x_1^I + a_{k2}x_2^I + \dots + a_{kn}x_n^I &= 0 \\
 &\quad (k=1, 2, \dots, n)
 \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots(27)$$

この式を x_k^R と x_k^I について解くと、

$$\begin{aligned}
 x_k^R &= - \sum_{i=1}^n \frac{a_{ki}}{\omega} x_i^I, \quad x_k^I = \sum_{i=1}^n \frac{a_{ki}}{\omega} x_i^R - \frac{b_k}{\omega} \\
 &\quad (i=1, 2, \dots, n) \dots\dots\dots(28)
 \end{aligned}$$

結局、標記の (14) 式を解くことは (28) 式を満足するような一連の x_k^R, x_k^I を求めることになる。(28) 式を見ると実数部の成分 x_k^R は虚数部の組 x_i^I ($k=1, 2, \dots, n$) によって定まり、虚数部の成分 x_k^I は、逆に実数部の組 x_i^R ($k=1, 2, \dots, n$) によって与えられる性質を持っている。このような方程式の解法は、Gauss の消去法などにより行なうことができる。

4. 数値計算結果と検討

以下に示す数値計算では、イオンの電荷量 qN_i 、バイアス電圧 V_0 などが、パラメータとして用いられる。試料の厚さは $d=1,000 \text{ \AA}$ 、ホッピング距離は $l=20 \text{ \AA}$ 、試料の比誘電率 $\epsilon_r=4.0$ 、温度は $T=500 \text{ K}$ としたが、これらの値は MIS 試料の SiO_2 絶縁膜について測定されている条件にほぼ合わせたものである。しかし、もっと厚い試料についても電界、電流、電荷などに関する換算式が既に報告⁽⁷⁾⁽⁹⁾されており、同様な計算ができる。

印加する交流電圧の周波数 f は次式のように変換された $\tilde{f}$ を用いる。

$$\tilde{f} = f/\nu \exp(-W/KT) \dots\dots\dots(29)$$

$\epsilon'(\tilde{f}), \epsilon''(\tilde{f})$ を求めるには交流電圧の大きさは関係しないが、 δN_k の大きさを求めるときはこれが必要となる。

バイアス電圧 V_0 のみの印加によって決まる基準値 $\omega_{k,k+1}^0, \phi_k^0, N_k^0$ などは前報の方法によって定められる⁽⁷⁾。 N_k^0 による ϵ' への寄与は除いて考えてゆくが、これは誘電分散には関係しない。

<4・1> $\epsilon'(\tilde{f}), \epsilon''(\tilde{f})$ の計算結果 第2図、第3図は $qN_i=1.0 \times 10^{-6} \text{ C/cm}^2$ としたとき、 V_0 を変えて ϵ' と ϵ'' の周波数 $\tilde{f}$ に対する特性を示したものである。ただし、図では比誘電率を用いて示した（以下、同様）。まず、この特性には双極子分極と非常に異なる点がみられる。すなわち、デバイの双極子分極のモデルによれば、緩和時間は $\tau=1/2\nu \exp(-W/KT)$ で与えられ、 ϵ'' の最大となる周波数 f_m は、

$$\tilde{f}_m = f_m/\nu \exp(-W/KT) = 1/\pi \dots\dots\dots(30)$$

しかし、第3図に見られる ϵ'' の最大となる周波数 $\tilde{f}_m$ は、(33) 式の値より非常に小さい。そして第2図の ϵ' による分散も非常に小さい $\tilde{f}$ で生じている。更にデバイ形では、バイアス電圧によって $\tilde{f}_m$ の変わることもなく分散の生じる周波数も変化しないが、第2図、

第2図 バイアス電圧を変えた場合の誘電率 $\epsilon'(f)$ の周波数依存性の計算例

Fig. 2. A typical example of calculations of frequency dependence of dielectric constant $\epsilon'(f)$ for various bias voltage.

第3図 バイアス電圧を変えた場合の誘電損失率 $\epsilon''(f)$ の周波数依存性の計算例

Fig. 3. A typical example of calculations of frequency dependence of dielectric loss factor $\epsilon''(f)$ for various bias voltage.

第3図の空間電荷分極ではこれらが変わってくる。また ϵ', ϵ'' の大きさそのものも V_0 によって変化しており、これも双極子分極とは異なる。

しかし、 $f=1$ の近くに分散や吸収とみられるわずかな ϵ', ϵ'' の変化がみられる。これは多分双極子形の分散、吸収が現われたものである。すなわち $f=1$ で

第4図 ホッピング法を用いた双極子分極と空間電荷分極による誘電率 $\epsilon'(f)$ と誘電損失率 $\epsilon''(f)$ の数値計算の比較

Fig. 4. Comparison between the numerical calculation of dielectric constant $\epsilon'(f)$ and dielectric loss factor $\epsilon''(f)$ due to dipolar and space charge polarizations by hopping method.

は、実際の周波数が $f = \nu \exp(-W/KT)$ であり、 $\nu \exp(-W/KT)$ がイオンの遷移確率であるから、印加交流電圧の1周期の時間が、ちょうどイオンが一つのポテンシャルの山を越える時間になる。従って、 $f = \nu \exp(-W/KT)$ の周波数では、イオンは一つの山を往復しているとみられる。つまり、これはデバイモデルで表わされる双極子分極である。そして $f=1$ の近辺では ϵ' も ϵ'' も V_0 には依存していない。これも双極子分極の特性である。

ホッピング法においてイオンの移動を一つの山を越える往復運動とし、空間電荷による各部のポテンシャル変化がないとすれば、(1), (2) の基本式からいわゆる ϵ', ϵ'' に関するデバイの式⁽¹⁰⁾ が導かれる。すなわち

$$\left. \begin{aligned} \epsilon' &= \frac{\mu^2 n_0}{2KT} \frac{1}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\mu^2 N_t}{2KTd} \frac{1}{1 + \pi^2 f^2} \\ \epsilon'' &= \frac{\mu^2 n_0}{2KT} \frac{\omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2} = \frac{\mu^2 N_t}{2KTd} \frac{\pi f}{1 + \pi^2 f^2} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (32)$$

ここで、 n_0 は単位体積あたりの粒子の濃度で $n_0 = N_t/d$ 、 μ は双極子のモーメントで $\mu = ql$ である。(32)式で計算した結果を第2図、第3図の結果と比較したのが第4図である。これを見ても $f=1$ 近辺の ϵ', ϵ'' の変化はデバイ形の双極子分極によるものとみられるで

あろう。そして $f \ll 1$ に現われる ϵ' , ϵ'' の分散や吸収は、イオンが幾つものポテンシャルの山を越えて移動する空間電荷分極によるものであることを示していると言えよう。

なお、第2図、第3図に見られるバイアス電圧によって分散、吸収曲線が変化する現象は Si-SiO₂-Cr の MIS 構造の SiO₂ 絶縁膜などについて報告されている特性とよく似ている⁽¹⁾⁽⁵⁾。

全電荷量を $qN_t = 1.0 \times 10^{-7} \text{ C/cm}^2$ と減少させたときの特性を ϵ' のみについて示したのが第5図である。バイアス電圧 V_0 による変化も第2図より小さく、空間電荷効果の減少によるとみられる。

第6図、第7図は $V_0 = 0$ として qN_t を変えたときの ϵ' , ϵ'' の特性を示す。やはり分散、吸収の生じる周波数が qN_t によって変化する、あるいは、 ϵ' , ϵ'' の大きさ自体が qN_t に比例しないことなど、双極子分極とは異なっている。なお、両図中に $a_1, a_2, \dots$ で示した直線は他の研究者による計算結果を示しており⁽⁶⁾、後に論じる。

<4.2> $\epsilon' - \epsilon''$ の関係 ϵ' と ϵ'' の関係は Cole-Cole プロットとして知られている。前節に得られた結果から $\epsilon' - \epsilon''$ の特性を調べた一例が第8図である。 $V_0 = 0$ の場合はほぼ半円であるが、 V_0 を増して

第5図 全電荷量の少ない場合の誘電率 $\epsilon'(f)$ の周波数依存性の計算例

Fig. 5. A typical example of calculations of frequency dependence of dielectric constant $\epsilon'(f)$ for various bias voltage in the case of less amount of the total charge in the specimen.

第6図 試料内全電荷量による誘電率 $\epsilon'(f)$ の周波数依存性の計算例

Fig. 6. A typical example of calculations of frequency dependence of dielectric constant $\epsilon'(f)$ due to total amount of charge in the specimen ($V_0 = 0$).

第7図 試料内全電荷量による誘電損失率 $\epsilon''(f)$ の周波数依存性の計算例

Fig. 7. A typical example of calculations of frequency dependence of dielectric loss factor $\epsilon''(f)$ due to total amount of charge in the specimen ($V_0 = 0$).

第 8 図 イオン空間電荷分極による誘電率 $\varepsilon'(\bar{f})$ と誘電損失率 $\varepsilon''(\bar{f})$ の関係(Cole-Coleプロット)

Fig. 8. Relation between dielectric constant $\varepsilon'(\bar{f})$ and dielectric loss factor $\varepsilon''(\bar{f})$ due to ionic space charge polarization (Cole-Cole plot).

ゆくと形が変化してゆき、いわゆるレムニスケート形となってゆく。従来、緩和時間の分布に帰せられていたこの形の $\varepsilon' - \varepsilon''$ 特性が、空間電荷分極で得られたことは興味深く、ここに一例を掲げただけであるが、最近、液晶の測定でレムニスケート形の特性が報告⁽¹¹⁾されている。

〈4.3〉 試料内のイオン濃度の変化分とその位相 $\varepsilon', \varepsilon''$ の計算では、(24)式に示される $(\delta\rho_k/\delta V)$ の実数部と虚数部を求め、これを(18)式に用いた。この両部は次のようにイオン濃度の変化分 δN_k に関係する。

$$\left. \begin{aligned} x_k^R &= \text{Re} \{ q/N_i (\delta N_k / \delta V) \} \\ x_k^I &= \text{Im} \{ q/N_i (\delta N_k / \delta V) \} \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (33)$$

従って、交番電圧 δV を与えたとき N_i を定めれば、 x_k^R, x_k^I の計算値から δN_k の大きさと δV に対する位相差を求めることができる。すなわち、 δV の位相を基準にとり、これを実数とみれば $q\delta N_k$ の実部と虚部はそれぞれ

$$\left. \begin{aligned} \text{Re}(q\delta N_k) &= N_i \delta V x_k^R \\ \text{Im}(q\delta N_k) &= N_i \delta V x_k^I \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (34)$$

従って、 $q\delta N_k$ の絶対値とその位相角 φ_k は

$$\left. \begin{aligned} |q\delta N_k| &= N_i \delta V \sqrt{(x_k^R)^2 + (x_k^I)^2} \\ \tan \varphi_k &= x_k^I / x_k^R \end{aligned} \right\} \dots\dots\dots (35)$$

第 9 図は $V_0=0$ の場合、 $\text{Re}(q\delta N_k/N_i \delta V)$ と $\text{Im}(q\delta N_k/N_i \delta V)$ を複素平面に図示したものである。 $V_0=0$ としたので、試料内の半分つまり $k=0 \sim 25$ の間の各場所での値である。他の半分は当然原点に対して対称となる。 $|q\delta N_{10}/N_i \delta V|$ と φ_{10} は図に $k=10$ として示した値となる。(a)図は第 7 図を参照して、 $\bar{f} < 10^{-4}$ の ε'' の最大となる $\bar{f}$ より以下のときで、各位置のイオンは交流電圧に対し位相遅れがほぼ同じで、振幅は試料の中心からの距離にほぼ比例している。(b)図はより周波数の高い $\bar{f}=10^{-3}$ の場合で、前の場合に比べて振幅は減少するが、位相は各部で差が生じ 90° の遅れに近づいてくる。第 7 図を参照して、これはちょうど ε'' の最大となる $\bar{f}$ である。つまり、誘電損が増大してきたことを示す。(c)図は更に周波数が高くなった場合で $\bar{f}=10^{-2}$ である。位相は $\varphi_k=90 \sim 180^\circ$ 、 $\varphi_k > 180^\circ$ の部分も生じ、 δV の方向と逆位相の部分が中心から少し離れたところにてでくる。(d)図は $\bar{f}=10^{-1}$ と更に高い周波数のときであるが、中心付近の位相は複雑で、曲線はうず巻状になっている。

第 9 図に示したこれらの結果は、イオン濃度の比較的小さい場合であるが、これが大きいときは更に複雑な変化をしている。

第 9 図 試料内の各位置におけるイオン濃度変化の振幅と位相 ($V_0=0$)

Fig. 9. Amplitude and phase constant of the change of ion density at each position in the specimen ($V_0=0$).

〈4・4〉 空間電荷電界を考慮しない従来の計算との比較 空間電荷電界を考慮せずに、拡散とドリフトによって空間電荷分極の誘電分散を解析し、次のような ε' , ε'' の周波数特性が得られたことが最近報告され⁽³⁾⁽⁶⁾, この結果, PVDF の特性が説明されるものとして注目された。すなわち, 試料の拡散定数を D として

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon' &= (n_0 q^2 / 2\pi^{3/2} d K T) (D/f)^{3/2} \\ \varepsilon'' &= (n_0 q^2 / 2\pi K T) (D/f) \end{aligned} \right\} \dots\dots (36)$$

ただし, 上式は

$$d\sqrt{2\pi f/D} \gg 1 \dots\dots\dots (37)$$

なる条件の成立範囲で導かれたものである。なお, n_0 は可動イオンの濃度である。前報⁽⁷⁾に示したように拡散定数 D はホッピングパラメータで次のように示される。

$$D = \nu l^2 \exp(-\frac{W}{KT}) \dots\dots\dots (38)$$

従って, (29)式で示される $\tilde{f}$ を用いれば(36)式は次のようである。

$$\left. \begin{aligned} \varepsilon' &= (n_0 q^2 / 2\pi^{3/2} d K T) l^3 \tilde{f}^{-3/2} \\ \varepsilon'' &= (n_0 q^2 / 2\pi K T) l^2 \tilde{f}^{-1} \end{aligned} \right\} \dots\dots (39)$$

そして, (37)式の条件は,

$$d\sqrt{2\pi \tilde{f}/l} \gg 1 \dots\dots\dots (40)$$

従って, (39)式の理論解析の結果を我々の数値解析の結果と比較することができる。すなわち第6図, 第7図に $a_1, a_2, \dots$ と示した直線が(39)式をプロットしたもので, $d=1,000 \text{ \AA}$, $l=20 \text{ \AA}$ とし, n_0 はそれぞれ示された値にしてある。また, (40)式の条件は $\tilde{f} \gg 6.7 \times 10^{-5}$ となる。

この比較でわかるように, 本数値計算の結果は理論式(39)と $\ln \varepsilon' \sim \ln \tilde{f}$, $\ln \varepsilon'' \sim \ln \tilde{f}$ の傾斜がほとんど一致し, ε' と ε'' の大きさも(39)式より本数値計算の方が若干小さいだけである。そして qN_t が小さくなるほど両者の一致が良くなるのが, 図示した結果からうかがえる。このことは qN_t が小さいほど空間電荷電界の効果が少なくなり, これを無視した(39)式の近似が良くなるからと考えられる。なお, ε'_0 と ε'' のこの周波数特性の理論式は周波数の高い範囲のみを説明できるもので, 分散, 吸収の現象の周波数範囲には適用できない。

5. ま と め

本論文では, ホッピング法によってイオン空間電荷分極による誘電分散や吸収現象を, 拡散と空間電荷電界をともに考慮して数値解析する方法を示した。その

結果, この分極に見られる低周波領域で誘電率が大きくなる特長や, バイアス電圧によって誘電分散曲線の変位する現象などが説明された。本論文は試料内に単一の過剰イオンが存在する場合としたが, そのほか固定電荷のある場合はもちろんのこと⁽¹²⁾, 電極界面でイオンの電荷の交換があるときも取り扱うことが可能と考えられる⁽¹³⁾⁽¹⁴⁾。また, ここで述べた計算例は試料の薄い場合であるが, 厚い試料に高い電圧を印加したときも同様な取り扱いができることは前報⁽⁹⁾の結果から明らかである。

本論文はホッピング法を空間電荷分極による誘電分散の解析に用いた最初の研究であり, 今後より詳しい検討を進める予定である。

最後に, 本研究を行なうにあたり, 御検討いただいた山下 建氏に深謝します。

(昭和54年12月24日受付, 同55年5月30日再受付)

文 献

- (1) B. J. Kriegler & R. Bartnikas: "Dielectric Relaxation in Si-SiO₂-Cr Structures," *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-17, p. 1010 (1970)
- (2) E. H. Snow & P. Gibbs: "Dielectric loss due to Impurity Cation Migration in α Quartz," *J. Appl. Phys.*, 35, 2368 (1968)
- (3) S. Uemura: "Low frequency Dielectric Behavior of Poly (vinylidene Fluoride)," *J. poly. Science*, 12, 1177 (1974)
- (4) S. Osaki, S. Uemura & Y. Ishida: "Dielectric Properties of Poly (vinylidene Fluoride) and Poly (vinyl Fluoride)," *J. Polymer Science*, PART A-2, 9, 585 (1971)
- (5) R. J. Kriegler & R. Bartnikas: "Dielectric Loss and Current-Voltage Measurements in Sodium-Contaminated Si-SiO₂-Cr Structure," *IEEE Trans. Electron Devices*, ED-20, 722 (1973)
- (6) S. Uemura: "Ionic Contribution to the Complex Dielectric Constant of a Polymer under dc Bias," *J. Polymer Science*, 10, 2155 (1972)
- (7) 岩本・日野: 「ホッピングモデルによるイオン空間電荷分布並びに分極の計算法」, 電学論A, 100, 213 (昭55-4)
- (8) 岩本・日野: 「ホッピングモデルによるイオン過渡電流の数値解析法とその物性定数測定への応用」, 同上 A, 100, 291 (昭55-5)
- (9) 岩本・日野: 「ホッピングモデルによる拡散と電極界面電界を考慮したSCLCの数値解析およびその実例」, 同上A, 100, 361 (昭55-6)
- (10) フレーリッヒ: 誘電体論, §10, §11, 吉岡書店
- (11) K. Shibayama, et al.: "Charge Carrier Behavior in Multilayer Dielectrics with Liquid Crystal", Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications, p. 282 (1979)
- (12) P. M. Sutton "Space charge and Electrode Polarization in Glass, II", *J. Amer. Chemical Society*, 47, 219 (1964)
- (13) H. C. Chang & G. Jaffé: "Polarization in Electrolytic Solutions. Part I. Theory", *J. Chem. Phys.*, 20, 1071 (1952)
- (14) G. Jaffé: "Theory of Conductivity of Semiconductors", *Phys. Rev.*, 85, 354 (1952)