UDC 621.315.616.96.015.51: 536.49
678.742.2

論 文

47-A 66

高温領域における不純物添加ポリエチレンの絶縁破壊

名古屋大学 宮 入 圭 一

名古屋大学 沢 五 郎

名古屋大学 家 田 正 之

1. ま え が き

合成高分子工業の発達は電気絶縁性能のすぐれた材料の開発を促進し、電力部門においても、これら高分子物質が高電圧電気絶縁材料として果たす役割は高く評価されている。

高電圧プラスチック電力ケーブルのように、その絶縁厚が大きい場合には、一般にその絶縁破壊はトリートメント形式をとることが知られている。このトリートメント破壊の発生の原因として、固体誘電体中あるいはそれと導体との界面に存在するボイド、あるいは異物などが指摘されている。その防止対策として、電圧安定剤と称する添加物を混入する試みが活発に検討されている。実用上のある程度の目的は達成されているものの、それらの基礎となる破壊機構に関してはじゅうぶん明らかとはいえない現状にある。

一方、代表的な高分子であるポリエチレンの破壊機構を基本的に理解するために、比較的薄いフィルム状試料あるいは凹形試料を用いて多くの研究がなされてきた。その結果、種々の現象が明らかにされ、破壊機構についても種々の考察が加えられている。

天川氏⁽¹⁾は直流破壊値とパルス破壊値との関係を空間電荷効果から解釈し、これらに関し Cooper 氏らも種々検討を加えている。⁽²⁾ 高温では電気機械破壊説を支持するという報告もある。⁽³⁾ 最近、宮内氏ら⁽⁴⁾は室温領域におけるポリエチレンの絶縁破壊機構とし

て、Fröhlich 氏の電子熱破壊理論に移動度の活性化過程を考慮に入れた機構を提唱している。

筆者らは、従来よりポリエチレンに不純物を添加することにより電気伝導⁽⁵⁾および絶縁破壊⁽⁶⁾について実験的、理論的な検討を加え、不純物が電気絶縁特性に大きな影響を与えることをすでに報告した。前報⁽⁶⁾では、液体窒素温度付近を中心とした低温領域*における絶縁破壊について論じたが、それに引き続き室温付近を中心とした高温領域*においてポリエチレンの絶縁破壊に与える不純物効果を調べた結果、従来の報告にみられない顕著な効果が得られたので報告する。さらに本報では、破壊の前駆電流の導電特性に関する特性値を絶縁破壊特性の面から推定するという新しい試みを行ない、その結果を高電界導電電流の測定から得られた結果と比較した。

2. 実験結果

試料、電極系および印加電圧電源は前報⁽⁶⁾と同じであるが、ここでは試料についてのみ再び簡単に述べる。低密度ポリエチレンをベースレジンとし、これに2種類の添加剤；パイレンおよび帯電防止剤(AS-1)をそれぞれ添加した2種類の試料および無添加(ブランク)の試料について実験を行なった。帯電防止剤 AS-1 はブリードアウトが少なく、ポリエチレンとの相溶性が良いといわれている。⁽⁷⁾ これらベースポリエチレンおよび添加剤の物理的性質を第1表に示す。

前報⁽⁶⁾に報告したように、低温領域の場合と異なり

Dielectric Breakdown of Impurity Doped Polyethylene in the High Temperature Region. By K. MIYAIRI, Member, G. SAWA, Member & M. IEDA, Member (Department of Electrical Engineering, Nagoya University).

宮入圭一: 正員, 名古屋大学工学部電気工学科助手
沢 五郎: 正員, 名古屋大学工学部電気工学科助教授
家田正之: 正員, 名古屋大学工学部電気工学科教授

*: ポリエチレンに関しては $\partial F_B / \partial T_0$ (F_B : 絶縁破壊の強さ, T_0 : 温度) が $\partial F_B / \partial T_0 \geq 0$ の低温領域と $\partial F_B / \partial T_0 < 0$ の高温領域が存在することが多くの研究者により指摘されているので、ここでは、これに従ってそれぞれ低温領域および高温領域と呼ぶことにする。

第 1 表 ベースポリエチレンおよび添加剤の性質
Table 1. Properties of base polyethylene and additives.

ベース レジン	低密度ポリエチレン(ユカロン EH 30)	密度	0.919 g/cc
	$\left(\begin{array}{c} \text{H} \quad \text{H} \\ \quad \\ -\text{C}-\text{C}- \\ \quad \\ \text{H} \quad \text{H} \end{array} \right)_n$	メルトインデックス	2
添加剤	パイレン (C ₁₆ H ₁₀)	分子量	202
	密度	1.277 g/cc
		融点	149°C
		沸点	404°C
	帯電防止剤 (AS-1)	分子量	736
	$\left(\begin{array}{c} \text{OH} \\ \\ \text{C}_{12}\text{H}_{25}-\text{N}-\text{CH}_2\text{CH}_2\text{OH} \\ \\ \text{CH}_2 \\ \\ \text{COO} \end{array} \right)_2 \text{Ca}$	密度	0.943 g/cc
		融点	0~5°C

高温領域においてはパイレン添加ポリエチレンの破壊値は無添加ポリエチレンのそれと大きな差を示していないが、帯電防止剤を添加したものは大きな相違を示している。したがって、本報告では主として、この大きな差を示した AS-1 添加ポリエチレンの結果を中心に述べる。

〈2・1〉絶縁破壊の強さの温度依存性および添加量依存性 第 1 図にブランクポリエチレンおよび帯電防止剤 1 重量パーセント (1 wt %) 添加ポリエチレンの絶縁破壊の強さの温度依存性を示す。-40°C~100°C の温度領域では、パイレン添加ポリエチレンはブランクポリエチレンの結果と大きな差がない。-75°C 付近以上の温度では帯電防止剤添加系およびブランクポリエチレンいずれについても、パルス (5μs, 10 Hz) 破壊値および直流破壊値はともに $(\partial F_B / \partial T_0) < 0$ (F_B : 絶縁破壊の強さ, T_0 : 温度) のいわゆる高温領域の絶縁破壊特性を示している。-75~-40°C 付近の低温側ではいずれの試料も直流値 $\geq$ パルス値の関係を示しているが、約 -40°C 以上の高温側では帯電防止剤添加ポリエチレンの直流値がパルス値より低い値を示している。以下、直流破壊値の著しい低下を示す帯電防止剤添加系ポリエチレンについて、さらに検討を加える。ブランクポリエチレンに比べ、破壊値の低下の著しい 0°C において破壊値の添加量への依存性を調べた結果を第 2 図に示す。この結果から、印加時間の長い直流破壊値が大きな添加量依存性を示すことがわかる。また、導電電流も帯電防止剤 AS-1 の添加量とともに増加し、⁽⁸⁾ 導電率の増加と絶縁破壊の強さ (直流値) の低下には相関があると考えられる。パイレン添加ポリエチレンではこのような依存性を示さず、不純物の種類により絶縁破壊に与える影響が異なることが

第 1 図 絶縁破壊の強さの温度依存性

Fig. 1. Temperature dependence of electric strength of polyethylene with and without additives.

第 2 図 絶縁破壊の強さと添加量との関係

Fig. 2. Relation between electric strength and concentration of antistatic agent.

明らかになった。これは前報の低温領域での不純物効果と対照的な効果であり、これらの事実からも低温領域と高温領域ではその絶縁破壊を支配している過程が異なることがわかる。

〈2・2〉絶縁破壊の時間依存性 温度の上昇とともに破壊値が低下する現象が何に支配されているかによって種々の破壊機構が提示されている。⁽⁹⁾ 破壊値の時間依存性は支配的な機構を推定するうえの重要な情報である。第 3 図は 0°C において帯電防止剤添加系ポリエチレンの破壊値が印加電圧のパルス幅に依存し、パルス幅の増加とともに減少することを示している。Fröhlich 氏の電子熱破壊理論⁽⁹⁾では破壊値に時間依存性が現われるのは 10^{-6} s 以下⁽¹⁰⁾または 10^{-10} s 以下⁽¹¹⁾と推定されている。したがって、第 2 図および第 3 図の結果から、添加量が多くパルス幅の大きい場合の支配的な絶縁破壊機構として、まず純熱破壊が

第 3 図 帯電防止剤添加 (1 wt %) 系ポリエチレンの絶縁破壊強さと印加電圧パルス幅との関係

Fig. 3. Electric strength of the polyethylene doped with antistatic agent (1 wt %) as a function of pulse width of applied voltage.

考えられる。

〈2・3〉 厚さ依存性 上記の諸結果から純熱破壊機構を考えるとき、熱伝導度に関係した放熱効果の破壊値への寄与について調べることが実験結果の解析にあたって有効である。後述の (1) 式よりわかるように、この放熱効果が無視できないときは破壊値の厚さ依存性が現われるはずである。実測された破壊値は第 4 図に示すように、本実験のようなおよそ 500 V/s の上昇速度を有する電圧印加 (直流破壊) に対しては実測された破壊値には厚さ依存性がみられない。したがって、直流破壊時間より短い時間、たとえば $\mu\text{s} \sim \text{ms}$ 程度の方波パルス電圧のときには、なおさら熱伝導の寄与は無視できるものと考えられる。

3. 実験結果の検討

まず、不純物添加ポリエチレンについての絶縁破壊特性に検討を加え、その結果をもとにブランクポリエチレンの絶縁破壊についても若干述べる。

第 4 図 直流破壊値の厚さ依存性

Fig. 4. Thickness dependence of DC electric strength.

帯電防止剤添加系ポリエチレンの絶縁破壊については、実験結果のところで熱破壊機構が支配的と推定されることを述べた。熱破壊理論は電気伝導との関係により展開されている。したがって、逆に絶縁破壊特性から電気伝導特性の推定も可能であり、以下にその理論式を導出し、それによって絶縁破壊特性から導いた電気伝導に関する特性値を導き、高電界における導電電流の測定結果から導かれたものと比較するという新しい試みを行なう。

(1) 理論式の導出 一般に熱破壊の基本式は次式で表わされる。⁽⁹⁾

$$C_v \frac{dT}{dt} - \text{div}(\kappa \text{grad } T) = \sigma F^2 \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 C_v : 体積比熱、 T : 温度、 t : 時間、

κ : 熱伝導度、 σ : 導電率、 F : 電界

パルス幅とともに破壊値が低下する事実はインパルス熱破壊の可能性を示唆するとともに、空間電荷効果すなわち空間電荷がキャリアの輸送を妨げ、破壊値を上昇させるという効果を否定するものと解釈される。これより、空間電荷制限電流を考慮の対象外にすることができるとすれば、(1) 式の右辺は厚さによって変化しないものとしてすることができる。

前述のように破壊値は厚さ依存性を示していないので

$$\left| C_v \frac{dT}{dt} \right| \gg | -\text{div}(\kappa \text{grad } T) | \dots\dots\dots (2)$$

が成立するものと考えられ、結局、次式のように

$$C_v \frac{dT}{dt} = \sigma F^2 \dots\dots\dots (3)$$

いわゆるインパルス熱破壊の式となる。

ところで、導電率 σ は実測による高電界で大きな電界依存性を示している。⁽¹²⁾ したがって、ここでは電流密度 ($j = \sigma F$) が試料厚さ依存性を示さず、温度上昇とともに増加し、バルクの状態によって制限されるような高電界電気伝導機構として次の二つの過程を考える。

$$(i) \quad j = \sigma F = j_0 \exp\left(-\frac{\phi - F_e \lambda_i}{k_0 T_0}\right) \dots\dots (4)$$

$$(ii) \quad \sigma = \sigma_0 \exp\left(-\frac{\phi - \beta \sqrt{F}}{k_0 T_0}\right) \dots\dots\dots (5)$$

ここで、 λ_i : 跳躍距離、 k_0 : ボルツマン定数、

ϕ : 活性化エネルギー、 T_0 : 温度、 j_0 , σ_0 , β : 定数

(4) 式はイオン伝導あるいは電子のホッピング伝導、また (5) 式は Poole-Frenkel 効果による電気伝導に対する高電界における近似式として知られている。⁽¹³⁾

以下、これらの式をもとに絶縁破壊と電気伝導との関係について検討する。〔ただし、(6)～(12)式の導出は付録参照〕

(i)の場合 $e\phi/k_0T_0 \gg eF_B\lambda_i/k_0T_0 \gg e^1$ のときは(4)式を(3)式に代入し、積分を行なった後で整理すると、方形波パルス電圧に対し次式が近似式として得られる。

$$F_B \tau e^{\frac{F_B \lambda_i}{k_0 T_0}} \approx \frac{a C_v T_0 e \lambda_i}{\phi j_0 f} e^{\frac{\phi}{k_0 T_0}} \dots\dots\dots (6)$$

ここで、 τ : パルス幅、 f : くり返し周波数、

a : 電界上昇速度

一定の上昇率で増加する直流電圧に対しては、(6)式において $f\tau=1$ とする。また、直流値の温度依存性は次式のようになる。

$$\frac{\Delta F_B/F_B}{\Delta T_0/T_0} \approx \frac{\phi - F_B e \lambda_i}{F_B e \lambda_i} \dots\dots\dots (7)$$

(ii)の場合 $e\phi/k_0T_0 \gg e\beta\sqrt{F_B}/k_0T_0 \gg e^1$ のとき(5)式を(3)式に代入し、(i)の場合と同様に次式が得られる。方形波パルス電圧に対して

$$F_B \tau e^{\frac{\beta\sqrt{F_B}}{k_0 T_0}} \approx \frac{a C_v \beta^2}{2 f \sigma_0 \phi k_0} e^{\frac{\phi}{k_0 T_0}} f \left(\frac{\beta\sqrt{F_B}}{k_0 T_0} \right) \dots\dots\dots (8)$$

ただし

$$f(x) = \frac{x^4}{\sum_{r=0}^5 (-1)^r \frac{5! x^{5-r}}{(5-r)!} + 120 e^{-x}}, \quad x = \frac{\beta\sqrt{F_B}}{k_0 T_0} \dots\dots\dots (9)$$

通常、(8)式の F_B の変化による右辺の変化は T_0 が一定ならば小さいので、

$$F_B \tau e^{\frac{\beta\sqrt{F_B}}{k_0 T_0}} \approx \text{const} \dots\dots\dots (10)$$

とすることができる。直流値に対しては $f\tau=1$ とする。(10)式において F_B を T_0 で微分すると、直流値の温度依存性として次式が得られる。

$$\frac{\phi}{k_0 T_0} + 4 \approx (1+\gamma) \left[1 - \frac{\Delta F_B/F_B}{\Delta T_0/T_0} \right] x \dots\dots\dots (11)$$

ただし

$$\gamma = \frac{5x^3 - 20x^2 + 60x - 120}{x^4 - 5x^3 + 20x^2 - 60x + 120}, \quad x = \frac{\beta\sqrt{F_B}}{k_0 T_0} \dots\dots\dots (12)$$

(2) 電気伝導過程を支配する物性基礎量の推定と絶縁破壊機構 従来よりポリエチレンの電気伝導現象については種々検討されているものの、その伝導機構に関してはまだじゅうぶん解明されていない点が多い。帯電防止剤添加ポリエチレンについての導電特性に関する実測結果においても、第5図(a)、(b)に示すように前述の(4)式および(5)式のいずれの

第5図 帯電防止剤 AS-1 添加ポリエチレンの高電界導電特性⁽¹⁷⁾

Fig. 5. High field conduction of AS-1 doped polyethylene.

形にも近似的に表わすことができ、導電電流の電界依存性だけからでは、いずれの機構が支配的であるか断定し難い状態である。ここでは、帯電防止剤 AS-1 1 wt % 添加ポリエチレンの絶縁破壊特性から推定される電気伝導と実測された電気伝導特性⁽¹²⁾を比較し、支配的な伝導機構の検討を試みる。

温度 (T_0) 一定のもとにおいて $F_B - \log \tau$ の関係(第3図)に(6)式あるいは(10)式を適用すれば、近似的に λ_i あるいは β が推定される。また、直流値の温度依存性(第1図)に(7)式あるいは(11)式を組合せると $0 \sim 75^\circ\text{C}$ の領域で ϕ が推定される。そして、さらに C_v ⁽¹⁴⁾ を使って破壊の絶対値より残りの未知数 j_0 または σ_0 が求められる。以上の方法により得られた結果を第2表に示した。ただし、 j および σ は $T_0=75^\circ\text{C}$, $F=1\text{ MV/cm}$ における値である。また、パルス破壊値より得られたパラメータ (λ_i, β) を使って直流値を理論的に求めることもできる。(4)式を用いた場合には 0°C にて $F_B \sim 0.05\text{ MV/cm}$, (5)式を用いたときは $F_B \sim 1\text{ MV/cm}$ が得られる。実測値 3.5 MV/cm に比べていずれも低い値を示しているが、(5)式の場合のほうが近い値を示している。これらは、いずれも導電電流の測定結果と完全な一致は示していないが、Poole-Frenkel 効果による電気伝導機構を考えた場合のほうが電気伝導と絶縁破壊とから得ら

第2表 $\phi, \lambda_i, \beta, \sigma, i$ の値

Table 2. Values of $\phi, \lambda_i, \beta, \sigma$ and i .

	絶縁破壊より	電気伝導より
(4)式 のとき $\left\{ \begin{array}{l} \phi \text{ (eV)} \\ 2\lambda_i \text{ (\AA)} \\ j \text{ (A/cm}^2\text{)} \end{array} \right. 75^\circ\text{C } 1\text{ MV/cm}$	0.1 2.5 2.6×10^{-10}	1.2 40 $10^{-6} \sim 10^{-7}$
(5)式 のとき $\left\{ \begin{array}{l} \phi \text{ (eV)} \\ \beta \text{ (eV}/\sqrt{\text{MV/cm}}\text{)} \\ \sigma \left(\frac{1}{\Omega \cdot \text{cm}} \right) \end{array} \right. 75^\circ\text{C } 1\text{ MV/cm}$	1.2 0.124 3×10^{-10}	1.2 0.3 $10^{-12} \sim 10^{-13}$

れる基礎量が近い値を示している。

これらの多少の相違のである原因などについて今後さらに検討を要するが、以上の結果からみると Poole-Frenkel 効果による電気伝導過程と、それに基づくインパルス熱破壊機構を考えれば帯電防止剤添加ポリエチレンの 0~75°C の温度領域における絶縁破壊が定量的にも理解されるのではないかと考えられる。

無添加ポリエチレンの絶縁破壊機構についてはまだじゅうぶん明らかでなく、ここでは従来報告された結果と筆者らの結果を総合して、その機構を解釈するときの問題点をあげるにとどめる。前報⁽⁶⁾においてポリエチレンの低温領域（主に液体窒素温度領域）の絶縁破壊特性を電子なだれ破壊形式より検討を加えた。高温領域における実験結果は従来より報告されているが、破壊機構については見解が統一されておらず不明確な点が多い。最近、宮内氏⁽⁴⁾は室温付近の破壊特性を Fröhlich 氏の電子熱破壊理論の変容により解釈を試みている。前述のように、不純物を添加するなどして導電率を増加させると熱破壊形式になるものと考えられるが、導電率の小さいブランクポリエチレンでは前述の場合と破壊特性が異なっており、別の過程が破壊を支配していることがうかがわれる。第 1 図に示したように室温付近以下では、天川氏ら⁽¹⁾の報告にもみられると同様な直流値とパルス値の関係が認められる。筆者らは前報⁽¹⁵⁾で室温における直流値とパルス値の厚さ依存性を報告したが、パルス値には若干の厚さ依存性を認めることができる。Cooper 氏ら⁽¹⁶⁾もこれと同様な若干の厚さ依存性を認め、統計的検定結果からも有意であると述べている。これらの諸効果を考えると純熱破壊、Fröhlich 氏の電子熱破壊など現在広く知られている理論のみでは説明しがたい。

4. むすび

高温領域のポリエチレンの絶縁破壊を不純物添加効果によって検討し、添加剤の効果は低温領域と著しく異なることを見いだした。特に一種の界面活性剤である帯電防止剤添加ポリエチレンの絶縁破壊特性は、インパルス熱破壊の理論によって説明されることを示した。また、導電特性を破壊特性から検討し、高電界における導電特性の実測結果と比較した。すなわち、破壊特性から導電特性についての基礎的諸量を導く新しい試みを行なった。無添加系ポリエチレンの絶縁破壊機構はいぜん未解決の点が残されたが、従来までに報告された諸結果および筆者らの実験結果をもとに、その解釈上の問題点を指摘した。

ここで採用した帯電防止剤はある種の電圧安定剤と

類似しており、実用プラスチック絶縁設計の基礎資料として役だてば幸いである。

終わりに、試料作成に関してご協力いただいた三菱油化株式会社樹脂研究所 黒田、板倉両氏、ならびに日ごろご指導いただく篠原卯吉名古屋大学名誉教授に厚く感謝します。本研究の一部は文部省科学研究費の援助によって行なわれた。

(昭和 47 年 3 月 29 日受付, 同 47 年 7 月 27 日再受付)

文 献

- (1) 天川・吉田・森内・大石: 電学誌 **84**, 129 (昭 39-1)
- (2) A. Bradwell & R. Cooper: Proc. Instn Elect. Engrs **118**, 247 (1971)
- (3) K. H. Stark & C. G. Garton: Nature **178**, 1225 (1955)
- (4) 宮内・矢作: 電気学会論文誌 **92-A**, 36 (昭 47-1)
- (5) 家田・沢・森田・篠原: 電学誌 **88**, 1349 (昭 43-7)
- (6) 宮入・山内・沢・家田: 電学誌 **91**, 1962 (昭 46-10)
- (7) 九茂・高井・斎藤・二宮: 工業化学雑誌 **69**, 1306 (昭 41)
- (8) 北川・沢・家田: 昭 45 電気四学会東海支部連大 19 a-D-4
- (9) J. J. O'Dwyer: The Theory of Dielectric Breakdown of Solids (1964) Oxford Univ. Press, London
- (10) J. H. Simpson: Proc. Phys. Soc. A **63**, 86 (1950)
- (11) H. Fröhlich & J. J. O'Dwyer: Proc. Phys. Soc. A **63**, 81 (1950)
- (12) 加藤・沢・家田: 昭 45 電気四学会東海支部連大 19a-D-5
- (13) 家田・沢: 電学誌 **89**, 812 (昭 44-5)
- (14) B. Wunderlich: J. Polymer Sci. Pt. C, **41** (1963)
- (15) 家田・沢・宮入・篠原: 電学誌 **90**, 956 (昭 45-5)
- (16) R. Cooper, C. H. Rawson & D. W. Watson: Nature **197**, 663 (1963)
- (17) R. Cooper, R. M. Higgins & W. A. Smith: Proc. Phys. Soc. **76**, 817 (1960)

付 録

(6)~(12)式の導出

[I] イオン伝導あるいはホッピング伝導のとき
〔(4)式の場合〕 (4)式を(3)式に代入すると

$$C_v dT = F j_0 e^{-\phi/k_0 T} e^{F e \lambda_i / k_0 T} f \tau dt \quad (\text{付 1})$$

また電界は

$$F = a t \quad \dots\dots\dots (\text{付 2})$$

であるから

$$C_v dT = F j_0 e^{-\phi/k_0 T} e^{F e \lambda_i / k_0 T} f \tau \frac{dT}{a} \quad (\text{付 1'})$$

ここで、 $e^{F e \lambda_i / k_0 T}$ は $e^{\phi/k_0 T}$ に比べて温度に対して変化が小さいとし、次式のように近似する。

$$\int_{T_0}^{T_m} e^{\phi/k_0 T} dT \approx \frac{j_0 f \tau}{a C_v} \int_0^{F_B} F e^{\frac{F e \lambda_i}{k_0 T_0}} dF \quad (\text{付 3})$$

左辺を $\int_{T_0}^{T_m} e^{\phi/k_0 T} dT \approx \frac{k_0 T_0^2}{\phi} e^{\phi/k_0 T_0}$ と近似すれば⁽¹⁷⁾

$$\frac{k_0 T_0^2}{\phi} \exp\left(\frac{\phi}{k_0 T_0}\right) \approx \left(\frac{j_0 f \tau}{a C_v}\right) \frac{k_0 T_0}{e \lambda_i} \times \left[e^{\frac{F_B e \lambda_i}{k_0 T_0}} \left(F_B - \frac{k_0 T_0}{e \lambda_i}\right) - \left(0 - \frac{k_0 T_0}{e \lambda_i}\right) \right]$$

$$\approx \frac{j_0 f \tau k_0 T_0}{a C_v e \lambda_i} e^{\frac{F_B e \lambda_i}{k_0 T_0}} F_B \dots \dots \dots (\text{付4})$$

となり、結局、

$$F_B \tau e^{\frac{F_B e \lambda_i}{k_0 T_0}} \approx \frac{a C_v e \lambda_i T_0}{\phi j_0 f} e^{\frac{\phi}{k_0 T_0}} \dots \dots (\text{付5})$$

これが本文の(6)式である。

次に(付4)式にて $f \tau = 1$ とおき、 $F_B e \lambda_i \gg k_0 T_0$ を考慮すると

$$F_B \approx \frac{a C_v e \lambda_i T_0}{\phi j_0} \exp\left(\frac{\phi - e \lambda_i F_B}{k_0 T_0}\right) \dots (\text{付6})$$

ここで F_B を T_0 について微分し、 $F_B e \lambda_i \gg k_0 T_0$,

$\frac{\phi - e F_B \lambda_i}{k_0 T_0} \gg 1$ を考慮しながら変形すると

$$\frac{T_0 d F_B}{F_B d T_0} \approx - \frac{\phi - e F_B \lambda_i}{e F_B \lambda_i}$$

が得られる。したがって

$$\frac{\Delta F_B / F_B}{\Delta T_0 / T_0} \approx - \frac{\phi - e F_B \lambda_i}{e F_B \lambda_i} \dots \dots \dots (\text{付7})$$

となる。

(II) Poole-Frenkel 効果による電気伝導のとき
[(5)式の場合] (5)式を(3)式に代入し付録

〔I〕の場合と同様に近似すると

$$\int_{T_0}^{T_m} e^{\phi/k_0 T} dT \approx \frac{\sigma_0 f \tau}{a C_v} \int_0^{F_B} F^2 e^{\frac{\beta \sqrt{F}}{k_0 T_0}} dF (\text{付8})$$

が得られる。(付8)式の左辺の積分は付録〔I〕の場合と同様に

$$\int_{T_0}^{T_m} e^{\phi/k_0 T} dT = \frac{k_0 T_0^2}{\phi} e^{\phi/k_0 T_0}$$

と近似する。右辺は $\beta \sqrt{F}/k_0 T_0 = u$ とおくと

$$dF = \frac{(k_0 T_0)^2}{\beta^2} 2u du \text{ から,}$$

$$\int_0^{F_B} F^2 \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F}}{k_0 T_0}\right) dF = 2 \left(\frac{k_0 T_0}{\beta}\right)^6 \int_0^{\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}} u^5 e^u du$$

となる。ところで、

$$\int_0^u u^5 e^u du = e^u \sum_{r=0}^5 (-1)^r \frac{5! u^{5-r}}{(5-r)!}$$

であるから、結局、(付8)式は次式のようになる。

$$F_B^2 \tau \exp\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right) = \frac{a C_v \beta^2}{2 f \sigma_0 \phi k_0} \times \left\{ \frac{\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^4}{5! \left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^{5-r}} + 120 e^{-\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}} \right\} \times \exp\left(\frac{\phi}{k_0 T_0}\right)$$

$$\approx \frac{a C_v \beta^2}{2 f \sigma_0 \phi k_0} \exp\left(\frac{\phi}{k_0 T_0}\right) f\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right) \dots \dots \dots (\text{付9})$$

ここで

$$f(x) = \frac{x^4}{\sum_{r=0}^5 (-1)^r \frac{5! x^{5-r}}{(5-r)!} + 120 e^{-x}}$$

この(付9)が本文の(8)式である。

直流電圧による絶縁破壊のときは $f \tau = 1$ とおくと

$$\sigma_0 \exp\left(-\frac{\phi - \beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right) \approx \frac{a C_v \beta^6}{2 \phi k_0 (k_0 T_0)^4} \frac{2 k_0 T_0}{\phi} \times \frac{5! \left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^{5-r}}{\sum_{r=0}^5 (-1)^r \frac{5! x^{5-r}}{(5-r)!} + 120 e^{-\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}}} \dots \dots \dots (\text{付10})$$

ここで、 F_B を T_0 について微分すると

$$\frac{d F_B}{d T_0} \approx - \frac{\phi - \beta \sqrt{F_B} + 4 k_0 T_0}{\frac{F_B}{T_0} \left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)} * \left\{ 1 + \frac{\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^4}{\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^{5-r}} \frac{5!}{(5-r)!} \frac{\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^{4-r} - 120}{\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)^{5-r} + 120} \right\} * \frac{\left(\frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}\right)}{\dots \dots \dots (\text{付11})$$

$x = \frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0}$ とし、右辺の〔〕を r とおくと

$$\frac{\phi}{k_0 T_0} + 4 \approx (1+r) \left[1 - \frac{d F_B / F_B}{d T_0 / T_0} \right] \frac{\beta \sqrt{F_B}}{k_0 T_0} \therefore \frac{\phi}{k_0 T_0} + 4 \approx (1+r) \left[1 - \frac{\Delta F_B / F_B}{\Delta T_0 / T_0} \right] x (\text{付12})$$

また、

$$\gamma = \frac{e^x (5x^4 - 20x^3 + 60x^2 - 120x + 120) - 120}{e^x (x^5 - 5x^4 + 20x^3 - 60x^2 + 120x - 120) + 120} \approx \frac{5x^3 - 20x^2 + 60x - 120}{x^4 - 5x^3 + 20x^2 - 60x + 120} (\because x \sim 10) \dots \dots \dots (\text{付13})$$

この(付12)式が本文(11)式である。