UDC 621.315.615.011.22:537.29:537.311.324

論文

52-A 46

絶縁性液体中の高電界電子伝導

正員 吉野勝美 (阪大)

非会員 U. Sowada (H.M. 原子核研)

非会員 W.F. Schmidt (H.M. 原子核研)

1. ま え が き

液体は古くより各種電気機器の重要な絶縁材料として広く用いられてきているが、固体、気体に比してその電導機構、絶縁破壊機構にははなはだ不明な点が多い。固体が極めて秩序ある構造をなし、一方、気体がほとんど完全にランダムな構造をなしており、いずれも物性論的に取扱いやすいのに対して、液体はその中間であり、理論的に非常に取扱いにくいという点がその原因の一つであろう。また液体が種々な不純物を取込みやすいこと、電極の状態などの二次的因子の影響を受けやすいことなどが実験的研究を難しくしている。

液体の電気伝導に関する研究は従来ほとんどイオンの振舞に関するものであったが⁽¹⁾、絶縁破壊およびその近傍の高電界においては、明らかに電子が関与していると予想される場合が多々あった。近年、液体の精製技術が進み、また極めて速いパルス技術が開発されるに至って、従来電子の寿命が極めて短いため実験が困難であった液体中の電子過程に関する研究が可能となってきた。電導過程を知るのには、荷電担体の移動度の測定が最も重要である。ごく近年になって、はじめて有機液体中の電子移動度の測定が三つのグループで始められた^{(2)~(4)}。しかし、有機液体中において電子がどのような状態を、どういう機構で動いているかの詳細はまだ十分に理解されていない。特に高電界で電子がどういう振舞を示すかは興味深い。

本論文では絶縁性の各種の液体、すなわちアルゴン (Ar)、クリプトン (Kr)、キセノン (Xe) などの希ガス液体、およびブタン、テトラメチルシラン (TeMeSi) などの炭化水素系の液体に X 線パルスを照射して電子の移動度を測定した。高電界においては電子ドリフト速度と電界の間に非線形関係があることを示し、その出現のメカニズムを検討することにより、液体中の電子伝導機構の詳細について考察を行なっている。更に高電界電導に及ぼす不純物の影響に関しても述べる。

これらの液体中の電子過程は、絶縁破壊に関連して、また各種の放射線および光化学の初期過程、更に高エネルギー粒子測定の検知器への応用などに関連しても興味をもたれている。

2. 実験方法

第 1 図に示すように、18 MeV の電子線加速器からの電子をアルミニウム・ターゲットに当て、出てくる制動放射 X 線を液体に一樣に照射することにより、液体中に荷電担体を生成した。電子線のパルス幅は最小 2 ns まで可能である。生成した荷電担体を印加電界によりドリフトさせ、その電流の減衰時間より電極間走行時間を決め移動度を求めた。電極の構成および

第 1 図 実験装置

Fig. 1. Experimental set up.

High Field Electronic Conduction in Insulating Liquids. By Katsumi Yoshino, Member (Faculty of Engineering, Osaka University), Ulrich Sowada, Non-member & Werner Fritz, Schmidt, Non-member (Hahn Meitner Institute für Kernforschung, Berlin).

吉野勝美: 正員, 大阪大学工学部電気工学科

Ulrich Sowada: 非会員, ハーン・マイトナー原子核研究所

Werner Fritz Schmidt: 非会員, ハーン・マイトナー原子核研究所

(a) 純粋な場合 $E=200$ V/cm, 200 ns/div
(b) 不純な場合 $E=40$ V/cm, 50 ns/div

第 2 図 液体 Xe 中の誘起電流のオシロスコープ波形の例

Fig. 2. Examples of oscilloscope traces for the induced current in liq. Xe.

材質なども第 1 図に示している。荷電担体の寿命が電極間走行時間に比し十分長い場合は、第 2 図(a)のように電流の減衰曲線に明りょうな屈曲点が現われ、この屈曲点までの時間が電極間走行時間である。第 2 図(a)には同一測定条件での 2 回の測定結果を重ねて示したが、再現性の良いことがわかる。寿命が電極間走行時間に比して極めて短い場合には、第 2 図(b)のような減衰曲線を示す。この場合、荷電担体は電極間を走行し終る以前に不純物に捕獲されるので移動度は評価できないが、不純物の電子捕獲のしやすさ、すなわち捕獲速度定数は決定しうる。X 線強度が余りに強くなり生成荷電担体の数が多くなって 2 分子反応形の直接再結合が盛んとなると、やはり電極間走行時間より寿命が短くなるので、移動度測定のためには必要に応じて鉛板を用いて X 線強度を弱めた。電子性荷電担体による電流波形とイオンによるそれとは、両者の電極間走行時間が数けた違うことから極めて容易に識別できる。更に電子性荷電担体が電子なのか正孔なのかは、電子親和力の大きい分子を添加して影響を見ることによって容易に判断できる。以下に述べる測定では、上記判定法によって荷電担体は電子であることが確認されている。

常温で液体状態の試料は、まず初めに蒸留し、シリカゲルを通した後溶け込んでいるガスを抜いた。また常温で気体の試料は 99.99% 以上の高純度ガスを液体空気中に入れたガラス容器の中に液化して得た。このようにして粗精製した液体は、モレキュラーシーブおよび活性炭素中を通し、更に可能な限り活性化した銅の上を通してのち、シリカゲル(冷媒した)の上へ再凝縮させた。この液体を測定の際真空ラインを通し

て、平行平板電極をもつガラスセルの中に入れた。この種の操作で、液体中の電子の寿命は数マイクロ秒にはなった。不純物の添加効果を測定する際には、まず用いる不純物ガスを上記手法で精製し、真空ライン中の圧力からその量を測り、しかる後高純度液体中に凝縮させた。アルゴン中に水素を溶す場合のようにヘンリー一定数⁽⁵⁾が知られているものでは、その値からも不純物濃度が評価できる。測定回路系では電流応答速度を良くするため負荷抵抗としてはマッチング用の $50\ \Omega$ を用いる。このほかインピーダンスを大きくし、あるいはコンデンサを並列に接続することにより誘起電荷量を測定することもできる。また必要に応じて、高周波増幅器あるいはインピーダンス変換器を用いた。

3. 実験結果および考察

〈3・1〉 液体中の高電界移動度(ドリフト速度の非線形電界依存性) 第 3 図は液体 Ar, Kr, Xe, メタン, ネオペンタン, TeMeSi 中の電子ドリフト速度の電界依存性を示す。これらの液体中の低電界電子移動度は、例えば液体 Ar: $450\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (87 K), Kr: $1,300\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (120 K), Xe: $2,000\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (165 K), メタン: $400\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (111 K)⁽⁶⁾, ネオペンタン: $70\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (296 K)⁽⁷⁾, TeMeSi: $100\text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (296 K)などと Ge, Si などの無機半導体結晶と同程度の大きな値を示す。この値から判断すると、電子が局在状態ではなく自由な状態であると考えうる。印加電界を上げると、ドリフト速度は比例関係からずれ始め、更に高電界では飽和の傾向を示す。特に Kr, Xe ではかなり低電界からほぼ一定になる。このように、これらの液体中のドリフト速度が高電界で飽和する現象は、半導体結晶で見られる、いわゆるホットエレクトロン効果⁽⁸⁾とほぼ同一の現象と考えられる。Cohen 氏らのホ

第 3 図 液体 Ar, Kr, Xe, メタン⁽⁶⁾, ネオペンタン⁽⁷⁾, テトラメチルシラン中のドリフト速度の電界依存性

Fig. 3. Field dependence of the drift velocity in liq. Ar, Kr, Xe, methane⁽⁶⁾, neopentane⁽⁷⁾, and tetramethylsilane.

第 1 表 衝突によるエネルギー損失係数 f
Table 1. Energy loss coefficient f by collision.

液 体	λ_0 (Å)	λ_1 (Å)	f	f/f_{ela}
Ar	4.3	154	3.7×10^{-8}	1.37
Kr	4.0	595	0.5×10^{-8}	0.4
Xe	3.6	1,100	0.15×10^{-8}	0.2
メ タ ン	2.7	175	40×10^{-8}	5.7
ネ オ ペ ン タ ン	3.2	50	330×10^{-8}	220
テトラメチルシラン	1.8	72	274×10^{-8}	230

$f_{ela} = 2m/M$: 最大弾性衝突エネルギー損失係数

ットエレクトロン理論⁽⁹⁾は、上記比例関係からずれ始める電界 E_c がほぼ次式で与えられることを示している。

$$E_c \sim \sqrt{3f K_B T / \sqrt{\lambda_0 \lambda_1}} e \dots\dots\dots (1)$$

ここで、 K_B はボルツマン定数、 T は絶対温度、 λ_0, λ_1 はそれぞれエネルギー、運動量に対する平均自由行程、 e は電子電荷、 f は電子と原子あるいは分子との衝突におけるエネルギー損失率であり、例えば弾性衝突の場合には、電子、原子の質量をそれぞれ m , M とすれば、その最大値は $2m/M$ となる。この E_c は物理的には電子が電界から得るエネルギー利得と、衝突におけるエネルギー損失とがバランスするときの値であり、前者がより大きくなると電子の温度が上昇し始める。(1)式を用いておよそそのエネルギー損失率を評価すると第1表が得られる。 λ_1 は低電界移動度から、 λ_0 は光電子スペクトルから評価した液体の電子レベルの底の値 V_0 ⁽¹⁰⁾ を用いて Wigner-Seitz-Cell の考えを利用して計算する方法⁽¹¹⁾により決定した。この f と弾性衝突における最大の f 値 ($f_{ela} = 2m/M$) との比をとると、Ar, Kr, Xe ではほぼ1またはそれ以下であるから、この場合のエネルギー損失はほぼ弾性衝突によるとみられる。これに対し、メタン、ネオペンタン、TeMeSi などでは f/f_{ela} がそれぞれ約 5.7, 220, 230 と非常に大きいので非弾性エネルギー損失が電子のエネルギー損失としてかなり重要であると考えられる。このことは次節で更に詳しく論ずる。低電界では、メタンと Ar の移動度はほぼ同一であるにもかかわらず、高電界でのドリフト速度の飽和はメタンの方で起こりにくい。またテトラメチルゲルマニウム (TeMeGe) の移動度を測定した結果はほぼ $90 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (296 K) となり、それと中心原子だけが異なる TeMeSi, ネオペンタンとほぼ同一の値を示した。このことは電子の移動が分子の中心にある Ge, Si, C よりも周囲にある C, H, (CH₃) ではほぼ決定されることを示唆している。これらの諸結果は、炭化水素系の液体においては希ガス液体に比して非弾性衝突が電子のエネルギー損失として重要な役割を演じている事実を

第 4 図 液体ブタン中の移動度の温度依存性
Fig. 4. Temperature dependence of mobility in liq. butane.

第 5 図 液体ブタン中のドリフト速度の電界依存性
Fig. 5. Field dependence of the drift velocity in liq. butane.

示している。

低電界で大きな電子移動度を示す上述の液体の分子はほぼ球形に近い形をしているが、対称性の比較的高いネオヘキサン、イソオクタンなども室温で、それぞれ $10, 7 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ という 1 より大きな値を示した。固体の有機半導体などでは移動度約 $1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ を境として、それ以上のものと以下のものとでキャリアの移動機構は異なると考えられている。1 以下では局在状態間を動いていると見なされる場合が多い。上述の対称性の高い液体分子と異なって、直線状の鎖状分子の液体では、例えば *n*-ヘキサンで $0.1 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (150 K), ブタンで $0.32 \text{ cm}^2/\text{V}\cdot\text{s}$ (296 K) のようにかなり小さい値となり、電子は局在していると考えられる。第4図に示すようにブタンの電子移動度は温度上昇と共にほぼ 0.22 eV 位の活性化エネルギーを持って上昇し、局在状態のエネルギー深さがほぼこの位のものであると考えられる。

第5図は同じくブタン中の電子のドリフト速度の電界依存性であるが、高電界になると、第3図の場合とは逆に比例関係からずれて増加し始めることがわか

る。同様な現象はエタン⁽¹²⁾でも既に見つかっている。このような Super linear の非線形現象は説明するのに次の三つのモデルが考えられる。

(1) 電子のホッピングによるドリフト速度は R をジャンプ距離とした場合、電界 E に対して $\sinh(eER/2kT)$ に依存して増加する。従って、低電界ではドリフト速度は電界に比例することになるが、高電界では $\sinh$ 関数の E に関する展開の高次の項がきて非線形の応答を示す。

(2) 電子がトラップコントロール形の伝導をしており、電界上昇のため実効的にトラップの深さが浅くなり移動度が大きくなる。すなわち、プール・フレネル効果に類似の現象が起っている。

(3) 局在中心が電子を捕獲する確率が電界上昇と共に電子温度が上がるため小さくなり、実効的に電子が自由な状態にいる確率が大きくなり、ドリフト速度が上昇する。なお、このように電子捕獲の確率が電界に依存するという現象は既に半導体結晶で見つけられており⁽¹³⁾、また液体 Ar 中に溶した SF_6 が電子を捕獲する確率も電界に依存することを筆者らは見いだしている。

現在のところ、以上三つのモデルのうち、いずれが最も妥当であるかを結論することはできない。電子がトラップされつつ伝導帯を動くという(2)項の考えで第5図を解析すればトラップの空間的大きさが評価でき、(1)項のホッピング伝導で解析すればジャンピング距離が得られる。第6図は第5図から計算した移動度の電界依存性を示す。同図には、(1)のホッピング機構を仮定して $\mu = \mu_0 \sinh(eER/2kT)/(eER/2kT)$ の曲線が最も良く実験結果に合うように、 R を選ん

第6図 液体中ブタンの移動度の電界依存性とホッピング伝導モデルによる解析

Fig. 6. Field dependence of mobility in liq. butane and fitting with hopping analysis.

で計算した結果を実線で示している。このジャンプ距離 R は隣接分子間の距離より大分大きいから、隣接分子間を電子が移っていく単純なスモール・ポーロン⁽¹⁴⁾伝導の可能性は小さい。従って、局在準位は密度のゆらぎ、あるいは異方性のある周囲の分子(非球形分子)の適当な配置による分極などが原因となって形成されている可能性がある。具体的根拠は今のところないが、まず密度のゆらぎによるポテンシャルの変化から小さな浅い局在状態が生じ、そこに電子が入り、続いてすぐに周囲の非球形の分子に分極が生じ、更に深い局在状態が形成されるということも考えられる。

〈3・2〉 液体 Ar, Kr, Xe 中の電子移動に及ぼす不純物の効果 前節で述べたように, Ar, Kr, Xe などの液体中での電子は高電界でホットエレクトロン効果を示す。すなわち、高電界では電子が衝突間に電界から得るエネルギーが衝突で失うエネルギーより大きくなり、電子は周りの格子エネルギーよりずっとエネルギーの高い状態、すなわちホットエレクトロン状態となってくる。Ar の精製が不完全の場合には、高電界では前節に示した純粋な場合と多少異なったドリフト速度の電界依存性が得られた。そこで、故意に不純物を添加して測定を行なった。第7図は Ar, Kr, Xe に極く少量の N_2 を混ぜた場合の振舞を示す。ある電界以上 (10^4 V/cm 程度) で電子ドリフト速度が実線で示した高純度の場合からずれて増加し始め、少し大きな値で飽和する。この場合、 N_2 濃度の算定は余り容易でないが、大体 10^{19} cm^{-3} の程度である。水素を加えた場合でも同様な傾向を示す。しかし、ドリフト速度が増加する臨界電界は N_2 の場合に比してわずかに高い。メタン、エタン、プロパン、ブタンなどを希ガス液体に添加しても同様な効果が現われる。第8図は Ar にメタンを添加した場合を示す。不純物濃度が

第7図 純粋な液体 Ar, Kr, Xe および N_2 を溶かした場合のドリフト速度の電界依存性

Fig. 7. Field dependence of the drift velocity in pure liq. Ar, Kr, Xe and in solution of N_2 in these liquids.

第 8 図 液体 Ar 中の電子ドリフト速度に及ぼすメタンの影響

Fig. 8. Influence of methane on the electron drift velocity in liq. Ar.

小さい場合はドリフト速度への影響は高電界域にのみ現われるが、濃度が非常に高くなってくると（例えば、液体 Ar に $7 \times 10^{20} \text{ cm}^{-3}$ のプロパンを添加したとき）低電界にも影響が現われる。

液体 Ar 中の不純物がドリフト速度に影響を及ぼすことは、既に Swan 氏⁽¹⁵⁾により見つけられているが、その詳細な実験はなく、従って正確な説明は今までなされていない。

以上、見いだされた現象は物理的には次のように考えると説明される。すなわち、添加した分子性不純物は電子に対して新しい散乱中心となる。電界が低く、かつ不純物濃度が余り高くないときは、衝突による運動量のやりとりは余り大きな影響を受けない。しかし、高電界になって電子のエネルギーがホットになり十分に高くなると、衝突に際し分子の振動、回転を励起することになり電子温度が上がらなくなる。従って、ホットエレクトロン特有のドリフト速度の飽和の現象が抑えられる。このような効果が起こるには、電子のエネルギーが振動あるいは回転の一量子を励起するのに必要な値まで達する必要がある、図で見られるように臨界電界が存在することになる。弾性衝突によるエネルギー損失の最大値は $(2m/M)\epsilon$ であるから、電子エネルギー ϵ が増すとこれに比例して大きくなる。もし非弾性衝突のエネルギー損失が電子エネルギーが大きくなっても、比例以下でしか大きくならなければ、電子エネルギーがある程度高いところでは、再び非弾性衝突による損失が弾性衝突による損失に比べて有効でなくなり始め、電子温度の不純物による冷却効果は小さくなる。従ってドリフト速度が再び飽和し始める。

以上の結果について、極めて簡単な解析を行ってみよう。これはかなり粗い近似であるが、ある程度の目安を与えるものとなる。ある電界 E でドリフト速度が $V_d(E)$ のとき、移動度を $\mu = V_d/E$ で評価する。これは、もちろん電界の関数となる。不純物を含

む系での電界 E_i におけるドリフト速度が V_i 、移動度が μ_i であり、純粋な系で電界 E_p でのドリフト速度、移動度がそれぞれ V_p, μ_p であるとする。もし、いま μ_i と μ_p が等しいとすると、このとき両方の系の電子温度は等しいと考える。これは不純物が低濃度で運動量のやりとりにより余り大きな影響を与えない場合、ほぼ妥当と考えられる。

不純物を含む系において、電界 E_i により単位時間に注入されるエネルギーは $eV_i E_i$ となる。一方、純粋な系で電界 E_p においてはそれは $eV_p E_p$ となる。いま、この両系で電子温度が等しいとすると、注入エネルギーの差 A は結局、不純物を含む系での単位時間に電子が不純物分子との衝突で失うエネルギーに等しい。

$$A = eV_i E_i - eV_p E_p = \mu(E_i^2 - E_p^2)e \quad (2)$$

$$\mu = \mu_i = \mu_p$$

一方、電子が分子と衝突し、振動あるいは回転の 1 量子を励起してエネルギー $h\nu_i$ を失う衝突の平均自由行程を λ_i 、また電子のランダムな熱速度を V_{ie} とすると、単位時間に電子がこの量子を励起して失うエネルギーは次式で与えられる。

$$h\nu_i V_{ie}/\lambda_i \quad \dots\dots\dots (3)$$

不純物分子の密度を N 、上記衝突の断面積を $\sigma_i(\epsilon)$ とすれば次の関係がある。

$$\lambda_i = (N\sigma_i(\epsilon))^{-1} \quad \dots\dots\dots (4)$$

従って各種の振動、回転モードの励起による単位時間あたりのエネルギー損失は

$$N V_{ie} \sum_i h\nu_i \sigma_i(\epsilon) \quad \dots\dots\dots (5)$$

平均的に $\sum h\nu_i \sigma_i(\epsilon) = \Delta W \sigma(\epsilon)$ とおく。また $V_{ie} = (2\epsilon/m)^{1/2}$ である。従って

$$\mu(E_i^2 - E_p^2)e = \Delta W \sigma(\epsilon) N (2\epsilon/m)^{1/2} \quad (6)$$

すなわち

$$\Delta W \sigma(\epsilon) = \frac{\mu(E_i^2 - E_p^2)e}{N(2\epsilon/m)^{1/2}} \quad \dots\dots\dots (7)$$

となる。この(7)式から分子のエネルギー損失のスペクトルが評価できる。逆に(6)式を書き改めると、不純物を含む系でのドリフト速度は次のようになる。

$$V_i = \mu_i E_i = \sqrt{\frac{\mu \Delta W \sigma(\epsilon) N (2\epsilon/m)^{1/2}}{e} + (\mu E_p)^2} \quad \dots\dots\dots (8)$$

純粋な系では高電界においては、 $\mu E_p = V_p$ は飽和して一定となる。従って、不純物濃度 N が一定のとき $\mu(\epsilon) \Delta W \sigma(\epsilon) \epsilon^{1/2}$ が最大となる電子エネルギー ϵ_m のとき、ドリフト速度 V_i が最大となることがわかる。純粋な系でこの ϵ_m を与えるときの電界を $E_{p \max}$ とすれ

第 9 図 液体 Kr 中の電子ドリフト速度に及ぼすエタンの影響

Fig. 9. Influence of ethane on the electron drift velocity in liq. Kr.

第 10 図 液体 Xe 中の電子ドリフト速度に及ぼすブタンの影響

Fig. 10. Influence of butane on the electron drift velocity in liq. Xe.

ば、不純物を含む系でのドリフト速度の最高値 $V_{\max}$ は次式で与えられる電界 $E_{\max}$ において得られる。

$$E_{\max} = \sqrt{\frac{\Delta \omega \sigma(\epsilon_m) N (2\epsilon_m/m)^{1/2}}{e \mu(\epsilon_m)}} + E_{p\max}^2 \quad (9)$$

この $E_{\max}$ 以上の電界では逆にドリフト速度は電界と共に、すなわち電子温度上昇と共に減少することが予想される。すなわち、十分に電子温度が高いところでは、先にも述べたように非弾性衝突によるエネルギー損失は、弾性衝突による損失に比べて無視できるようになり、ドリフト速度は再び純粋な液体の場合に近づく。このような領域において負性電界依存性が期待される。第 9 図、第 10 図はそれぞれ液体 Kr にエタン、液体 Xe にブタンを添加した系でのドリフト速度の電界依存性であるが、予想どおり負性電界依存性が観測された。Ar の場合には純粋な系でのドリフト速度の飽和がゆっくりと (10^5 V/cm 程度の電界でやっと) しか起こらないために、このような負性電界依存性が余り顕著でなかったと考えられる。電界が十分に高く μE_p がほぼ一定のところでは、不純物を含む系でのドリフト速度の最高値 $V_{\max}$ およびそれを与える電

第 11 図 ドリフト速度の最高値 $V_{\max}$ とそれを与える電界 $E_{\max}$ の不純物濃度依存性 (Kr-エタン系)

Fig. 11. Dependence of $E_{\max}$ and $V_{\max}$ on solute concentration (Kr- C_2H_6 system).

第 12 図 Cohen-Lekner 理論に基づく簡単な計算より評価した液体 Ar, Xe 中の電子エネルギーの電界依存性

Fig. 12. Field dependence of the electron energy in liq. Ar and Xe calculated by the simplified Cohen-Lekner theory.

界 $E_{\max}(=E_{i\max})$ は N が大きくなると、ほぼ $N^{0.5}$ に比例して大きくなると予想される。余り測定例は多くないが、Kr+エタンの系での第 9 図から評価すると、 N と $E_{\max}$, $V_{\max}$ の関係は第 11 図に示すようにほぼ $N^{0.5}$ 依存性となっている。

さて具体的に不純物のエネルギー損失スペクトルを得ようとすれば、まず純粋な系での電界と電子温度の関係を知る必要がある。電子温度の実測は極めて難しいので、既述の Cohen-Lekner の理論を用いて計算を行なった。すなわち、電子のエネルギーおよび運動量の平均自由行程をパラメータとして、Cohen-Lekner の理論式を計算機で計算し、実測のドリフト速度の電界依存性と計算結果が一致するようにパラメータを決定した。このパラメータがわかると電子温度が決まる。もちろん、平均自由行程自身もエネルギーの関数であるので計算は複雑であり、計算機によらざるをえない。その詳細は省略するが、結果として、例えば Ar, Xe については第 12 図のようになった。この電界に対する平均電子温度を使って、(7) 式を用いて不純物分

第 13 図 エネルギー損失の平均電子エネルギーに対する依存性

Fig. 13. Energy loss as a function of the mean electron energy.

第 14 図 メタン中電子のエネルギー損失の平均電子エネルギーに対する依存性

Fig. 14. Energy loss as a function of the mean electron energy in methane.

子のエネルギー損失スペクトルを評価した。結果は第 13 図、第 14 図に示す。これらの図から、電子エネルギーが 0.1 eV 付近で急激にエネルギー損失が増加することがわかる。また、エタンよりプロパン、更にそれよりブタンとエネルギー損失の効率が上がるが、これは分子の長さが長くなるに従って種々の運動モードが可能となることを考えればうなずかれる。水素ではかなり高いエネルギーになって始めて損失が効果的になってくる。実際、水素分子の最低エネルギーの振動モードは約 0.4 eV⁽¹⁶⁾ であり、他の炭化水素より高いことが知られているので、ここでの結果は妥当と思われる。メタンの場合は得られた $\Delta W\sigma(\epsilon)$ に純粋の液体メタンの分子数密度 N_M をかけた $N_M \Delta W\sigma(\epsilon)$ を第 15 図に示した。従って、これは液体メタン中で電子の実際の運動経路に沿って、電子が単位距離あた

り失うエネルギーを意味する。同図にはまた弾性衝突による損失 $(2m/M)\epsilon$ の単位距離あたりの値、すなわち $f_{ela}=(2m/M)\epsilon/\lambda_0$ を示した。 λ_0 はエネルギー損失の平均自由行程で、一応ここではエネルギーに依存しないとして描いた。この λ_0 は経験的に Wigner-Seitz の考え方に従って電子の伝導帯の底のエネルギー V_0 と関係づけられるので⁽¹⁰⁾、測定された V_0 を用いて評価した値である。この図を見ると、液体メタンの沸騰点 (110 K) 位では、非弾性エネルギー損失が弾性エネルギー損失の 4 倍余りになっている。これは前節でドリフト速度の電界依存性の屈曲点から求めた値 (第 1 表) の 5.7 倍に良く一致している。

すなわち、メタンをはじめとする炭化水素系の液体では、Ar のような希ガス液体と異なって、既に低エネルギー域から非常に大きな非弾性衝突の影響を受けていることがわかり、前節の議論を支持している。

〈3・4〉 希ガス液体中の電子増倍と絶縁破壊

〈3・1〉、〈3・2〉 節の結果から炭化水素系でも球形の分子では移動度がかかなり大きく、また直鎖状の分子でも低電界では小さくても電界が大きくなると急激に大きくなることがわかっているから、絶縁破壊近傍ではいずれにしても相当大きな移動度であると考えられる。しかし、これらの液体では非弾性エネルギー損失が希ガス液体よりはるかに大きいから、後者(希ガス液体)に比べて電子温度の上昇が難しく、電子増倍による破壊電界を後者に比べてずっと高いものにすることになる。液体 Ar に比べて内部運動の自由度を持つ液体 N₂ の方が絶縁破壊電界がずっと高いのも以上の点と関連づけられると考えられる。液体の絶縁破壊のきっかけには、電子増倍によるもののほか不純物微粒子の存在やバブル形成に基づくものなどが並列して競争過程として存するから、上述のような内部自由度をもつ炭化水素系や N₂ などの液体での電子増倍の観測は非常に困難になると考えられる。

以上の点から考えると、電子増倍が測定できる可能性は液体 Ar, Kr, Xe などでも最も高い。とりわけ、Xe は電離エネルギーが最も低いので期待できる。そこで、液体 Xe を用いて電子増倍の実測を試みた。まず、先にドリフト速度を測定したのと同じ形状のセルを用い、X線で励起した荷電担体をドリフトさせ、集積した電荷量と電界の関係を調べた。その結果、200 kV/cm 程度までは電子増倍は観測されなかった。また、もし衝突電離が起り始めれば極めて大きな非弾性エネルギー損失が起こるわけだから、〈3・2〉 節で結果からもわかるように、衝突電離開始電界以上でドリフト速度が飽和からずれて増加し始めることが予想さ

第 15 図 α 線による誘起電流の電界依存性
(α 線源-アメリシウム, 平板 $\ominus$ -針 $\oplus$)

Fig. 15. Field dependence of induced current by source (Americium).

れる。しかし、我々の測定電界以内ではそのような現象は見られなかった。

電界を更に上げようとするとう絶縁破壊が起こるので、平行平板電極では実験が難しく、次に針電極対平板 (間隔約 2 mm) の構成で実験を行なった。但し、この際の荷電担体の生成は平板電極にはり付けたアメリシウム (Am) から出る α 線で行なった。針電極は電界エッチングしながら切断し、その先端径は電子顕微鏡による測定結果約 300 Å である。針先端の電界はだ円チップとして計算する。第 15 図に示すように約 250 V 位から電流が急増しはじめる。これが電子増倍を意味しているかどうか断定はできないが、こころみに電子増倍と仮定して評価を行なうと、電界約 10 MV/cm で電子増倍係数 α は約 10^5 位となる。しかし、断定的な結論を得るには更に詳細な実験が必要であろう。

4. む す び

以上、主として液体分子の形と移動度の関係、およ

び高電界での 2 種類の非線形ドリフト速度-電界依存性を述べた。球形分子で見られる自由な電子の高電界での Sublinear な依存性から、電子と液体分子の衝突における非弾性数乱に関して、また直線状の炭化水素液体で見られる Super linear な依存性から電子の局在状態について論じた。また液化希ガスに炭化水素液体を添加して、炭化水素分子と電子の非弾性衝突の重要性について確認した。以上の得られた知見をもとに、更に液体中での電子増倍および絶縁破壊について考察を行ない、非弾性衝突の重要性を指摘した。今後、更に詳細な実験、解析を行なう必要がある。

最後に、針電極作成に御協力いただいた Metzler 教授、および種々有益な助言、励ましを賜った大阪大学 犬石嘉雄教授、浜口智尋助教授に深く感謝の意を表するものである。

(昭和 50 年 12 月 8 日受付, 同 51 年 10 月 4 日再受付)

文 献

- (1) I. Adamczewski: Ionization, Conductivity and Breakdown in Dielectric Liquids (1969) Taylor & Francis, London
- (2) W.F. Schmidt & A.O. Allen: J. Chem. Phys. **50**, 5037 (1969); *ibid.* **52**, 4788 (1970)
- (3) R.M. Minday, L.O. Shmidt & H.T. Davis: *ibid.* **50**, 1473 (1969)
- (4) P.H. Tewari & G.R. Freeman: *ibid.* **49**, 4394 (1968)
- (5) H. Volk & G.D. Halsey, Jr.: *ibid.* **33**, 1132 (1960)
- (6) G. Bakale & W.F. Schmidt: Z. Naturforsch. **28a**, 611 (1973)
- (7) G. Bakale & W.F. Schmidt: Chem. Phys. Lett. **22**, 164 (1973)
- (8) E.M. Conwell: High Field Transport in Semiconductors (1972) Academic Press
- (9) M.H. Cohen & J. Lekner: Phys. Rev. **158**, 305 (1967)
- (10) W. Tauchert: Thesis, Freie Univ. Berlin (1976)
- (11) K. Fueki, D.F. Feng & L. Kevan: Chem. Phys. Lett. **13**, 616 (1972)
- (12) W.F. Schmidt, G. Bakale & U. Sowada: *ibid.* **61**, 5278 (1975)
- (13) M. Lax: Phys. Rev. **119**, 1502 (1960)
- (14) T. Holstein: Annals Phys. **8**, 325 (1959)
- (15) D.W. Swan: Nature **196**, 977 (1962)
- (16) G. Herzberg: Spectra of Diatomic Molecules (1970) D. Van Nostrand Co. Inc.