不純物添加アントラセン単結晶の部分TSCデータの復元

学生員 上谷 芳美 (大阪工大)
 正員 吉浦 昌彦 (大阪工大)
 正員 吉田 福蔵 (大阪工大短大)
 正員 前田 成欣 (大阪工大)

Reconstruction for Partial TSC Data from Impurity Doped Anthracene Single Crystals

Yoshimi Kamitani, Student member (Osaka Institute of Technology)

Masahiko Yoshiura, Member (Osaka Institute of Technology)

Fukuzo Yoshida, Member (Osaka Institute of Technology Junior College)

Shigeyoshi Maeta, Member (Osaka Institute of Technology)

The reconstruction theory that enables one accurately to estimate some sets of three parameters, such as an energetic depth of carrier trap E_t , an escape frequency factor ν and the charge carrier density n_t , from thermally stimulated current curves without peak is applied to experimental data. The specimen of naphthacene doped anthracene single crystal was excited by Q-switched ruby laser pulses. Impurity naphthacene forms clear trap sites for both electron and hole, which has been partially replaced from the hole trap site observed mainly even in purified anthracene crystals. Coexistence of the hole trap sites from both materials has been confirmed. Additionally, the state to state transition process has been recognized. The ν values of about 10^7 s^{-1} for hole and about 10^3 s^{-1} for electron were first evaluated from partial data without peak obtained experimentally.

キーワード：熱刺激電流，漸近解法，離散準位，部分TSCの評価，アントラセン，ナフタセン

1. まえがき

熱刺激電流 (thermally stimulated current : TSC) 法は、有機諸材料の電気伝導機構を解明するための一手法としてよく活用されてきた。TSC は、試料中に種々の原因で存在するキャリヤトラップ、あるいは、離散準位のような電氣的諸特性に深く関係する三物性量(キャリヤトラップのエネルギー深さ E_t 、離脱周波数因子 ν 、キャリヤトラップの数密度 n_t) を評価する有効な実験手法である。一般に、実験から得られるデータは複合対象が多く、実験的に部分 TSC 曲線が観測され、解析にはしばしばイニシャルライズ法⁽¹⁾が活用された。しかし、部分 TSC 曲線の立ち上がり部分に複合の影響を受けるデータが多く、イニシャルライズ法による E_t 値評価にも限界があったし、 E_t 値の評価しかできなかった。

一方、前田らは実測 TSC 曲線の一座標点を基礎要素量 (the fundamental element…略して、要素量、単に素量) と定義し、要素量それぞれが三物性量を決める大切な情報を持つことに着目した。そこから、“要素量を活用する理論”を提案した。その中の一つに、漸近解法の4手法 (L, H, I, ν 法)⁽²⁻⁵⁾がある。漸近解法(asymptotic estimation method : AEM)の特徴は、TSC 曲線上のすべての実測点を活用でき、TSC 曲線を一意に決定している3パラメー

タ(E_t, T_p, I_p)を単純平均から評価可能である。

著者らは、漸近解法4法を活用し計算機シミュレーションを通して部分 TSC 曲線から複数の単一 TSC 曲線へ復元できる理論を報告してきた^(6,7)。本論文では、この復元手法をナフタセン添加精製アントラセン単結晶試料から得られた実測部分 TSC 曲線に適用した結果について報告する。

2. 理論

〈2・1〉TSC 理論 Slow retrapping model に基づく一次の TSC 曲線は、次式によって与えられる。

$$I(T) = I_0 \cdot \exp \left\{ -\frac{E_t}{kT} - \frac{\nu}{\beta} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{E_t}{kT} \right) dT \right\} \dots (1)$$

ただし、

$$I_0 = n_{t0} \cdot q \cdot \mu \cdot \nu \cdot \tau \cdot E \cdot A \quad (\text{A})$$

n_{t0} : 時間 $t=0$ でのキャリヤトラップの数密度 (m^{-3})

q : 電子の素電荷 (C)

μ : キャリヤの移動度 ($\text{m}^2/(\text{V} \cdot \text{s})$)

ν : 離脱周波数因子 (s^{-1})

τ : 自由キャリヤの再結合寿命 (s)

A : 電極面積 (m^2)

E : 外部電界と内部電界の和 (V/m)

E_t : キャリヤトラップのエネルギー深さ (eV)

k : ボルツマン定数 $8.61739 \times 10^{-5} \text{ (eV/K)}$

T : 絶対温度 (K)

T_0 : 昇温開始温度 (K)

β : 昇温速度 (K/s)

この式から与えられる TSC 曲線は、 E_t , I_0 , ν , β の 4 パラメータによって一意に決まる。図 1 にこの曲線を示す。また、(1)式がピークを持つ条件から ν , I_0 の 2 パラメータをピーク座標 (T_p , I_p) に置き換えれば、 E_t , T_p , I_p の 3 パラメータによっても一意に TSC 曲線が決定される。ただし、 β は実験条件から与えられる。この置換と、ピーク座標を活用しようとする認識が要素量を活用する理論の要である。

図 1 の TSC 曲線から漸近解法 4 法を活用した 3 パラメータ評価法の一例を I 法・ I_p - T 特性(AEM- I)で図 2 に示す。3 パラメータは、各特性のフラット域の単純平均から評価できる。まず、漸近解法 ν 法・ T_p - T 特性から T_p を求める。つづいて、求めた T_p を使い、漸近解法 I 法・ I_p - T 特性から I_p を求める。さらに、この T_p , I_p 値を活用して漸近解法 $L \cdot H$ 法・ E_t - T 特性から E_t を求める。

図 1 一次の TSC 曲線の一例

Fig. 1. An example of the first-order TSC curve.

図 2 単純平均を介した I_p 値の評価例
(漸近解法 I 法・ I_p - T 特性)

Fig. 2. Evaluation of I_p value from the I_p - T characteristic.

〈2・2〉 復元理論の概要 漸近解法 4 法を活用する部分 TSC 曲線の復元手法には、基準を活用する方法⁽⁷⁾と電荷補正式⁽⁸⁾を活用する二法がある。前者は、理論的精度そのものはよいが計算過程が複雑になることを避けられない。後者は手法そのものが簡単であるが、最初の段階で計算曲線を求める際に、部分 TSC 曲線から評価した 3 パラメータの精度で復元結果の精度が決まる。この長所短所を十分に理解して復元対象によって使い分ければよい。

3. 実験データと解析

図 3 に精製アントラセン単結晶にナフタセンを添加した試料において、ルビーレーザジャイアントパルス光励起から得られた実測データを示す。試料の大きさは、 $12L \times 5W \times 2t$ である。以下に、この実測データの復元を試みる。

〈3・1〉 隠れている TSC 曲線の数の実検知 まず、復元を行うにあたり、対象曲線がいくつの TSC 曲線の複合であるかを検知する必要がある。この過程は大切である。

図 3 ナフタセン添加アントラセン単結晶試料での実測部分 TSC 曲線

Fig. 3. Experimental partial TSC curves in a naphthalene doped anthracene single crystal.

なぜならば、復元のきっかけを把握することが欠かせないからである。まず、図 3 の P1 から P8 の部分 TSC 曲線すべてに漸近解法 ν 法を活用して T_p - T 特性をとる。その結果を図 4 に示す。この各特性のフラット域が示す領域の数とその値から、6 本 (C1~C6) の単一 TSC 曲線が存在することが実検知される。同時に、復元のきっかけとして活用する部分 TSC 曲線が選択 (P1, P2, P5, P6, P7, P8) できる。

〈3・2〉 復元のきっかけ つぎに、復元処理のスタートのきっかけをシミュレーション結果から最高温部に観測されている P8 と選定する。P8 から C5, C6 を解析し、以後順に低温側の曲線を解析すべきである。しかし、このケースでは P8 から解析を試みた結果は、うまく C6 を評価できなかった。原因は、P8 の高温側に現れている C6 は TSC ではなく、伝導電流の影響を受けて観測されたものだと判断されたからである。P7 についても高温側の立ち上がりは伝導電流の影響だと推定される。そこで、伝導電流の影響をほとんど受けていない P6 に着目し、P6 から低温側へと評価を拡張することとした。

〈3・3〉 復元の手順

〈3・3・1〉 C4 の評価 (1 回目) 図 4 における曲線数の検知から、C4 は P6 でメインに観測されている。そこで、C4 の復元過程を図 5(a) に示す。P6 からは C4 の 3 パラメータを評価できるので計算曲線を求められるが、ピークの高温側で C5 の影響を受けている。そこでまず、P6 から C5 がメインに観測されている P7 を差し引き、できるだけ C5 の影響を除いた曲線 (P6-P7) を活用する。ここでは、同じパラメータからの TSC 曲線はその大きさを变えるだけであつて評価そのものにはまったく影響を与えないという理論的検証を活用している⁽⁸⁾。つづいて、漸近解法 4 法を活用し、(P6-P7) の T_p , I_p , E_t 値を T_p - T , I_p - T , E_t - T の三特性を活用して評価する。(P6-P7) と P6 から評価した T_p と E_t 値は、それぞれ等しい。このことが大切であり、この手法の正しさを検証している。ただし、ピーク電流については、P6 について求め直した I_p を活用する。それによって、部分 TSC の復元で最も評価し難いキャリア密度をより正確に計算できる。そして、求めた

図4 漸近解法 γ 法・ T_p - T 特性を活用した実検知
Fig. 4. Detection of concealed curves using the T_p - T characteristic.

3パラメータ (E_i , T_p , I_p) を用いて曲線 $C4_{6(1)}$ を計算し、 $P6$ から差し引く。ここで、 $C4_{6(1)}$ の添え字の 6 と (1) はそれぞれ、評価対象とする部分 TSC 曲線の番号と評価回数に相当する。以下、同様とする。

<3・3・2> $C3$ の評価 (1 回目) $C3$ を評価するには、 $C3$ がメインに観測されている $P5$ に着目する。ここで、図 5(a) で示されている残留曲線は 210 K 付近にわずかながらピークを持っている。これは理論的には、 $P6$ で観測された曲線 $C3$ の残留電荷と考えられる。なぜならば、図 4(e) において $C3$ は 210 K 付近にピーク温度を持つことを示しているからである。すなわち、この残留曲線は $P5$ の昇温でデトラップしきれなかった $C3$ の電荷が、 $P6$ の昇温時に $C4$ とともに観測されていたものを露出している。そこで、 $P5$ にこの残留曲線を加え $P5'$ を作成する。この目的は、部分 TSC 曲線を観測する時に問題となる降温時のデトラップ電荷をできるだけ補うことにある。復元過程を図 5(b) に示す。曲線 $C4_{6(1)}$ を求めた手順を $P5'$ と $P5$ に適用し、計算曲線 $C3_{5(1)}$ を計算する。そして、 $P5$ から $C3_{5(1)}$ を差し引く。

<3・3・3> $C2$ の評価 (1 回目) $C2$ については、 $P2$ でメインに観測されている。ここで、図 5(b) の残留曲線のピーク温度に着目すると、明らかに $C2$ の残留電荷と判断できる。そこで曲線 $C3_{5(1)}$ の計算と同様、 $P2$ に図 5(b) の残留電荷を加えた $P2'$ について T_p , I_p' , E_i を順に求める。つづいて、 $P2$ について I_p を求め直し、(E_i , T_p , I_p) を用いて計算曲線 $C2_{2(1)}$ を求め、 $P2$ から差し引く。結果を図 5(c) に示す。

<3・3・4> $C1$ の評価 (1 回目) $C1$ は $P1$ でメインに観測されている。同様に、 $P1$ に図 5(c) の残留電荷を加えた $P1'$ について T_p , I_p' , E_i を求める。つづいて、 $P1$ について I_p を求め直し、(E_i , T_p , I_p) を用いて曲線 $C1_{(1)}$ ($=C1_{1(1)}$) を計算し、 $P1$ から差し引く。結果を図 5(d) に示す。ここで残った曲線は、図 4 で実検知できなかった $C1$ の低温側の曲線 ($C1L$) が露出されたものに相当する。 $C1L$ が図 4 で検知できなかった理由は、 $C1$ と $C1L$ が大きく複合しあっていたためである。そして、この露出曲線を

解析すると、図 5(e) のように曲線 $C1L_{(1)}$ ($=C1L_{1(1)}$) が計算できる。

<3・3・5> 解析結果 (1 回目) いま計算できた曲線 $C4_{6(1)}$ から $C1_{(1)}$, $C1L_{(1)}$ と実測部分 TSC 曲線を共に図 6 に示す。ただし、これらの計算曲線は解析の第一段階に過ぎない。なぜならば、計算曲線に着目すると、計算曲線はそれぞれ対象とした部分 TSC 曲線にフィットするように計算されているからである。しかし、実際には部分 TSC 曲線は他の曲線の影響を受けている。その理由は、図 4 で実検知したように、図 4 の各特性が対象曲線の観測温度域すべてにおいてフラットを示していないことから明らかである。次の段階では、このことを考慮しなければならない。すなわち、一例を示せば、 $C2_{2(1)}$ の低温側には $C1_{(1)}$, $C1L_{(1)}$ が、高温側には $C3_{5(1)}$, $C4_{6(1)}$ がそれぞれ影響している。ゆえに、これらの影響を取り除いて、より正確に解析を進めなければならない。以下に、その過程を説明する。

<3・3・6> $C1$ の評価 (2 回目) まず、 $C1$ の高温側にある曲線からの影響を除くためには、 $P1$ からこの温度域で観測されている曲線 $C2$, $C3$, $C4$ の電荷を計算して⁽⁸⁾ 差し引かなければならない。そこで、 $P1$ から曲線 $C2$, $C3$, $C4$ の電荷を差し引いた $P1''$ を対象に、これまでと同様に $C1L_{(2)}$, $C1_{(2)}$ を数回修正しながら改めて計算する。その結果を図 5(f) に示す。

<3・3・7> $C2$ の評価 (2 回目) $C2$ の評価は、まず、 $P2$ で観測されていると考えられる $C1_2$, $C1L_2$, $C3_2$, $C4_2$ に相当する曲線の電荷を差し引き、さらに図 5(f) の残留曲線を差し引いた $P2''$ に対して改めて $C2_{2(2)}$ を計算する。そして、 $P2''$ から差し引く。結果を図 5(g) に示す。

<3・3・8> $C3$ の評価 (2 回目) $C3$ の評価も、同様にして $C3_{5(2)}$ を計算し、結果を図 5(h) に示す。

<3・3・9> $C2$ の評価 (3 回目) ここで図 5(h) の残留曲線は $C2$ の残留電荷であるので、この曲線を先程計算した $C2_{2(2)}$ に合成し、この合成曲線に対して改めて $C2_{2(3)}$ を計算する。そして、合成曲線から $C2_{2(3)}$ を差し引く。結果を図 5(i) に示す。

図5 復元の解析過程
Fig. 5. Analytical processes for reconstruction.

図6 解析結果 (1)
Fig. 6. Calculated curves as the first step.

図7 曲線C4₆にみるシングル性の拡張
Fig. 7. Expansion of single characteristic in C4₆ curve.

図8 最終の復元結果
Fig. 8. Final results of reconstructed curves.

図9 復元結果からのシミュレーション
Fig. 9. Partial curves simulated from final results.

<3・3・10> C3の評価(3回目) C3_{s(3)}の評価は、C3_{s(2)}に図5(i)の残留曲線を加えたものに対して行い、結果を図5(j)に示す。これは、漸近解法4法を活用した曲線分離の手法である自動分離 (Auto-separation : AS) 法⁹⁾の考えに従っている。

<3・3・11> C4の評価(2回目) C4₆₍₂₎の評価は、P6

から他の曲線の影響を除き、さらに図5(j)の残留曲線を差し引いたものに対して行なう。結果を図5(k)に示す。

<3・3・12> C5の評価(1回目) C5の評価については、部分TSC曲線P7とP8に着目する。これら二曲線の高温域は伝導電流の影響を大きく受けていると考えられる。そこで、この影響を取り除くためにまず、P7からP8を

差し引き, C5 の寄与を露出する。さらに, 図 5(k) の残留曲線を差し引く。そして, $C5_{7(1)}$ を計算し, その結果を図 5(l) に示す。ここで, P7 と P8 より低温側に観測されている曲線の影響はほとんどないと判断したため, 低温側の曲線の電荷補正は行っていない。

〈3.3.13〉 C4 の評価 (3 回目) ここで, C4 の高温側で観測される C5 が解析された。そこで, P6 から C4 の低温, 高温側に存在する曲線の影響を取り除き, さらに図 5(l) の残留曲線を加えたものから, 改めて $C4_{6(3)}$ を計算し結果を図 5(m) に示す。ここで, $C4_{6(1)}$, $C4_{6(2)}$, $C4_{6(3)}$ を評価対象とした曲線 (P6-P7), $P6'$, $P6''$ の L - H 法- E_t - T 特性を図 7 で比較すると, 解析を進めていく程, 特性のフラット域が拡大している。すなわち, $C4$ の信号だけを表していることがはっきりとわかる。したがって, $P6''$ (図 7(m)) でフラット域が $C4$ の全温度域まで拡大したので, 曲線の解析をここで終了する。

〈3.3.14〉 解析結果 (2 回目) 以上の過程から, 曲線 $C1L_{(2)}$, $C1_{(2)}$, $C2_{2(3)}$, $C3_{5(3)}$, $C4_{6(3)}$, $C5_{7(1)}$ が計算できた。ただし, $C2_{2(3)}$, $C3_{5(3)}$, $C4_{6(3)}$, $C5_{7(1)}$ は, それぞれ P2, P5, P6, P7 で観測されている曲線である。したがって, この 4 曲線については, 解析対象とした部分 TSC 曲線は実験時にそれより前の部分 TSC 曲線で失われている電荷量を補わなければならない。ここですべての曲線の解析が終了する。この電荷補正まで行って得られた曲線が最終的な復元曲線である。以上の復元結果を図 8 に, 得られたパラメータを表 1 に示す。図 9 は, 図 8 の復元曲線を元に実測データと同様の昇降温過程をシミュレーションし, 部分 TSC 曲線を作成したものである。

また, 同試料で実験条件 (表 1, 表 2 の励起温度 T_m は, 55.9, 55.4 K とほぼ等しく, 昇温速度 β が 0.04, 0.018 K/s と異なる) だけが異なる実測データの復元結果を比較のために図 10 と表 2 に示す。

表 1 復元された TSC 曲線のパラメータ

Table 1. Parameters of reconstructed curves in Fig. 8.

	E_t (eV)	T_p (K)	$I_p \times 10^{-14}$	ν (s^{-1})
C1L	0.181	137.40	0.5466	1.86×10^4
C1	0.366	149.17	0.9788	1.83×10^1
C2	0.214	178.92	12.85	3.22×10^3
C3	0.330	204.24	6.314	5.23×10^5
C4	0.325	243.80	15.38	1.34×10^4
C5	0.524	278.66	2.315	9.46×10^6

図 10 他の部分 TSC 曲線の例

Fig. 10. Another example of partial TSC curves.

表 2 復元された TSC 曲線のパラメータ

Table 2. Parameters of reconstructed curves in Fig. 10.

	E_t (eV)	T_p (K)	$I_p \times 10^{-14}$	ν (s^{-1})
C1	0.0638	89.40	1.765	6.62
C2	0.112	101.40	2.203	5.86×10^2
C3	0.136	110.20	0.9606	3.86×10^3
C4	0.191	185.74	12.48	1.80×10^2
C5	0.235	197.90	3.808	1.20×10^3
C6L	0.310	209.49	2.771	4.14×10^4
C6	0.441	229.50	8.300	8.28×10^6

4. 議論

〈4.1〉 ルビーレーザー励起によるキャリア生成過程 まず, 解析の前提になる実験データについて考慮する。試料は, 3 回の共沸精製したアントラセンをブリッジマン法により単結晶化したものから切り出している。この試料にジャイアントパルス光を 30 回程度照射している。試料の損傷を抑えるために必要なフィルターを挿入して最大値を抑えている。この方法では, キャリヤは 2 光子吸収光イオン化過程によって試料体積全体にわたって生成される^(10,11)。この過程を図 11 に示す。この過程での活性化エネルギーは極めて小さい⁽¹¹⁾ため, 励起温度に影響されずに空間的に分布するキャリヤトラップサイトをキャリヤで様に充足できる特長があり, 試料中に存在する全トラップに関する情報を測定可能とする。ただし, この過程の効率が小さいために複数回の光照射が求められる。

図 11 ルビーレーザー励起アントラセン単結晶試料中のキャリア生成過程

Fig. 11. The carrier generation process by Q-switched ruby laser pulses in anthracene single crystals.

〈4.2〉 不純物が形成する離散準位 提案している復元手法を適用する対象として, 不純物が形成する準位がかなりはっきりしていると推定される実験データを採用することとした。これまでの成果から, 精製アントラセン単結晶試料中で不純物ナフタセンは, 約 0.24 eV の電子トラップと約 0.48 eV の正孔トラップを形成すると推定された⁽¹²⁾。このことを解析結果と共に図 12 に示す。ここで, $A_g(A_g)$ は, 分子 (結晶) 状の電子親和力, P_n , P_h は分極エネルギーである。

〈4.3〉 失われている残留電荷 ナフタセン添加アントラセン単結晶試料で得られた実測部分 TSC データの復元から, 8 本の部分曲線より 6 つの単一 TSC 曲線が復元確定されたが, 理論^(6,7)と最も異なった点は, 理論で推定される以上の電荷がデータから失われていたことである。ここで, 図 5 の P2~P4 と図 9 の P2~P4

図 12 推定される不純物ナフタセンが形成する離散準位
Fig. 12. Deduced discrete states formed in an impurity naphthalenedoped anthracene single crystals.

を大きさで比較すると、後者の方が 3 部分 TSC 曲線ともに明らかに小さい。特に、P4 での減衰が顕著である。一方、図 5 の P6 と図 8 の C4 を比べてみれば、後者の振幅の方が確実に大きい。すなわち、失われた電荷の多くは確実に補正されている。図 9 の P2~P4 の振幅が小さいということは、計算結果そのものに問題があるのではなく、原因は、昇降温が繰り返される実験過程において、試料の温度が理想的に下がらないため、降温時に理論では想定しない電荷の放出が続いているという実験的限界によるものと推定される。言い換えれば、実験そのものの限界である。そのために、降温時にかなりの電荷量がデトラップし、図 8 の復元曲線が本来持つべき電荷量を補えられていないが、 E_i と T_p 値は正確に評価されていることを検証させている。

加えて、実験データには当然ノイズが含まれること、そして、昇温停止温度を最適に決められていないことから理論のようにシングル性を検知できる単一のキャリアトラップだけが寄与するデータ、また、二曲線だけが複合しているデータが得られていなかったことが解析をより複雑なものにした。このようなケースでは、電荷補正を進める手法⁽⁸⁾を活用して対処しなければならなかった。解析の第一段階では、理論と同様、高温域に観測されている曲線から順次低温側の曲線へと解析を行うが、この時にどうしても複合寄与のまま、データそのものをカーブフィットに近い形で評価してしまうために、複合寄与の影響を除く解析へと拡張しなければならなかった。その顕著な例として、C4 に対する複合寄与の除去過程を図 7 に示すように、解析を進めることで単一性が顕著になっている。

<4・4> 評価されたナフタセンが形成する離散準位 光パルス法によるドリフト移動度の温度依存性の測定から、Hoesterey ら⁽¹³⁾は、ナフタセンによって約 0.43 eV の正孔トラップが、Oyama ら⁽¹⁴⁾は 0.4 eV の正孔トラップと 0.17 eV の電子トラップが形成されると報告した。また、Probst ら⁽¹⁵⁾は、正孔に対して 0.42 eV、電子に対して 0.12~0.17 eV

のトラップが形成されると報告している。Casaniili らは、TSC 全体図から 0.40 eV ($\nu \approx 1.1 \times 10^9 \text{ s}^{-1}$)、0.43 eV ($\nu \approx 4.6 \times 10^8 \text{ s}^{-1}$) の正孔トラップを区別して報告している⁽¹⁶⁾。この報告では ν 値が極めて大きい。

表 1 にまとめた結果からは、観測される温度域、また、 ν 値の評価値から C1L, C1, C2 は電子トラップ、C3, C4, C5 は正孔トラップに対応すると推定された。解析結果からは、電子トラップとして C2 約 0.21 eV ($\nu \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$)、正孔トラップとして C4 約 0.33 eV ($\nu \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) が顕著である。文献で報告された値に対して電子トラップの E_i 値が少し大きめに、正孔トラップがかなり小さめに評価されている。

一方、表 2 からは電子トラップとして C4 約 0.19 eV ($\nu \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$)、正孔トラップとして C6 約 0.44 eV ($\nu \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) が顕著である。そして、報告されている値とほぼ一致している。また、正孔準位は精製アントラセン単結晶で最も顕著に認められる約 0.57 eV ($\nu \approx 10^9 \text{ s}^{-1}$) の準位が消失し、それに代わる形で観測されているのが特徴である。

表 1 の C4 約 0.33 eV ($\nu \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) が、表 2 の C6 約 0.44 eV ($\nu \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) に比べて E_i 値、 ν 値共に極めて小さい。加えて、表 1 の C5 では、精製アントラセン単結晶で最も顕著に認められる準位約 0.57 eV に極めて近い値が観測されているが、 ν 値は 2 桁低く評価されている。すなわち、ナフタセンに起因する準位と精製アントラセンに起因する準位が共存して観測されていると推定される。精製アントラセン単結晶で最も顕著に認められる約 0.57 eV の準位は、これまでの解析結果から構造的原因によるものであろうと推定されており、そこへ低い濃度の不純物が関与し、主に ν 値の減少を招いていると考えられる。一般に、不純物が含まれる場合の ν 値の減少が認められることと矛盾しない。

また、表 1 の C4 と表 2 の C6 の二曲線は、ほぼ同じ温度域に出現している曲線であるにもかかわらず E_i 値に大きな違いが認められる。条件的な差は、実験によるものだけであろうが、 E_i 値と ν 値が大きく異なる。この原因もまたはっきりしないが、一つの可能性として準位間遷移⁽¹²⁾が推定される。詳細はまだ不明だが、表 1 の C4 約 0.33 eV ($\nu \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) が、表 2 の C6 約 0.44 eV ($\nu \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) に代わって観測され、評価されていることは、熱刺激が繰り返される段階で伝導に関与するキャリアが深い準位から浅い準位へ移動し、新しい準位として観測されていることを推定させる。

電子トラップ準位については、予想された値に比べて双方共に小さい。電子トラップ準位についても、準位間遷移が考えられるが、準位の変動が考慮されなければならないので、今後、詳細な検討が必要である。

さらに、C1L, C1 に通常考えられない現象が生じている。すなわち、観測されている温度域にしては評価された ν 値が極めて大きい。このことは、レーザ励起によって 2 光子吸収光イオン化過程を介して試料全体にわたっ

で強力に生成されたキャリアが、電子、正孔双方のトラップ準位をごく短時間に充足するが、過剰に供給されたキャリアが昇温開始時に不特定の準位から急速に放出されている現象を観測しているものと推定される。

その他すべての解析結果が、議論できたわけではないが、一つのきっかけは、与えられたと考える。

4・5 可能になった ν 値の評価 上述のように、実験データそのものに電荷が失われていたことがはっきりしたが、得られているデータすべてを最大限に活用し、解析できたことには大きな意義がある。実検知を通して隠されていた曲線の数をサーチしたことに始まり、解析に活用する曲線を決定した後、 E_t 値のみならず、ピーク座標 (T_p , I_p) を、それも正確に評価できた。さらに、 T_p 値の正確な評価ができたことから、離脱周波数因子 ν 値の正確な評価も行えた。これは部分 TSC 曲線の評価の歴史を省みてもはじめての成果である。通常、 ν 値の評価値は数桁変わってもおかしくなかったが、復元手法から確定された ν 値の精度は、桁を超えることはないと考えている。

将来、降温時に失われていく電荷量を検討できるようになれば、 I_p 値のより一層正確な評価が可能になるだろう。そのためには、一回の昇温で観測された TSC データの AS 結果との詳細な比較・検討、また、クリーニングデータの活用が考えられる。

5. むすび

部分 TSC 曲線から複数の単一 TSC 曲線への復元手法を、はじめて実測データへ適用した。以下に、結論をまとめる。

- (1) 8 本の部分曲線から 6 つの単一 TSC 曲線が復元確定された。
- (2) データそのものから電荷がかなり失われていた。それは、降温時にかなりの電荷がデトラップしたためと推定されるが、得られているデータすべてを最大限に活用し、 E_t と T_p 値を正確に評価解析できたことには大きな意義がある。
- (3) 昇温停止温度を最適に決められていないことから理論のようにシングル性を検知させる単一のキャリアトラップだけが寄与するデータ、また、二曲線だけが複合しているデータが得られていなかったことが解析をより複雑なものにした。しかし、電荷補正を進めることで単一性を顕著にするまでの解析ができた。
- (4) ナフタセンが形成する離散準位は電子トラップとして C2 約 0.21 eV ($\nu \approx 10^3 \text{ s}^{-1}$)、正孔トラップとして C4 約 0.33 eV ($\nu \approx 10^4 \text{ s}^{-1}$) が顕著であった。この場合、精製アントラセンに起因する準位が共存して観測された。また、電子トラップ約 0.19 eV ($\nu \approx 10^2 \text{ s}^{-1}$)、正孔トラップ約 0.44 eV ($\nu \approx 10^7 \text{ s}^{-1}$) も観測・評価された。
- (5) E_t 値とピーク座標 (T_p , I_p) が評価できたので、部分 TSC 実験データから離脱周波数因子 ν 値の評価がはじめて行えた。

- (6) 熱刺激が繰り返される段階で、伝導に寄与するキャリアが深い準位から浅い準位へ移動している準位間遷移を推定させる解析結果が確認された。

(平成 11 年 07 月 06 日受付, 平成 11 年 11 月 04 日再受付)

文 献

- (1) G. F. J. Garlick and A. F. Gibson : *Proc. Phys. Soc.*, **A-60**, 574-590 (1948)
- (2) S. Maeta and K. Sakaguchi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **19**, 519-526 (1980)
- (3) S. Maeta and F. Yoshida : *ibid.* **28**, 1712-1717 (1989)
- (4) 吉田福蔵・田中光浩・前田成欣 : 電学論 **A**, **111**, 104-110 (平 3-2)
- (5) 吉田福蔵・前田成欣 : 同上 **A**, **111**, 323-331 (平 3-4)
- (6) 上谷芳美・吉浦昌彦・吉田福蔵・前田成欣 : 電気学会放電, 誘電・絶縁材料合同研究会資料, No. ED-97-63 (1997)
- (7) 上谷芳美・前田成欣・吉浦昌彦・吉田福蔵 : 電学論 **A**, **118**, 1101-1107 (平 10-10)
- (8) Y. Kamitani, M. Yoshiura, F. Yoshida and S. Maeta : submitted
- (9) 前田成欣・秋山利文 : 電学論 **A**, **109**, 83-90 (平元-2)
- (10) A. Bergman and J. Jortner : *Phys. Rev.*, **B9**, 4560-4574 (1974)
- (11) S. Maeta, T. Mukai and K. Sakaguchi : *Jpn. J. Appl. Phys.*, **16**, 287-2288 (1977)
- (12) S. Maeta, T. Akiyama and F. Yoshida : IEEE-Dielectrics and electrical insulation society, proc. of the 3rd international conference on conduction and breakdown in solid dielectrics, 587-591 (1989)
- (13) D. C. Hoesterey and G. M. Letson : *J. Phys. Chem. Solids*, **24**, 1609-1615 (1963)
- (14) K. Oyama and I. Nakada : *J. Phys. Soc. Japan*, **24**, 792 (1968)
- (15) K. H. Probst and N. Karl : *Phys. Status solidi (a)*, **27**, 499 (1975)
- (16) G. Casalini, T. Corazzari and T. Garofano : *NUOVO CIMENTO B*, **62**, 352-364 (1981)

上谷 芳美 (学生員) 1997 年 4 月大阪工業大学大学院工学研究科電気電子工学専攻博士後期課程入学, 現在に至る。主として, 電気諸材料の電気伝導と評価に関する研究に従事。

吉浦 昌彦 (正員) 1974 年早稲田大学応用物理学学科卒業。東京慈恵会医科大学研究技術員などを経て, 1994 年 4 月大阪工業大学工学部電気工学科助教授。理学博士。主として, 機能性有機薄膜の研究に従事。

吉田 福蔵 (正員) 1991 年 3 月大阪工業大学大学院工学研究科電気工学専攻博士課程単修後満了。1996 年 4 月大阪工業大学短期大学部講師。博士 (工学)。主として, 電気諸材料の電気伝導機構に関する研究に従事。

前田 成欣 (正員) 1965 年 3 月大阪大学大学院工学研究科電気工学専攻修士課程修了。1967 年 4 月同博士課程中退。同年 4 月大阪工業大学工学部電気工学教室助手, 現在, 教授。工学博士。主として, 有機諸材料の基礎および応用を目指した研究に従事。