

論 文

ベンゼン誘導体の平衡分極の温度依存性と熱刺激電流

北沢千和*

(1990年2月5日受理)

Temperature Dependence of the Equilibrium Polarization and Thermally Stimulated Currents in Benzene Derivatives

C. KITAZAWA*

(Received February 5, 1990)

In order to investigate the influence of the temperature dependence of the equilibrium polarization according to Langevin function on an evaluation of the dielectric relaxation parameters of substance, thermally stimulated polarization current (TSPC) and thermally stimulated depolarization current (TSDC) have been measured continuously with a series of benzene derivatives, such as pentachloronitrobenzene (PCNB), pentachloroaniline (PCA), pentachlorotoluene (PCT), tetrachloro-m-xylene (TCmX), tetrachloro-o-xylene (TCOX) and 1, 2, 3-trichlorotrimethylbenzene (TCTMB). PCA, PCT, TCmX, and TCOX showed characteristic spectra that the TSPC peak was followed by a significant current reversal in high temperature range of the peak, and that the TSPC peak was always smaller in magnitude and peak area than the corresponding TSDC peak. These behaviors were in fair agreement with the predictions derived from the dipolar relaxation processes. These results suggest that the variation of the equilibrium polarization cannot be neglected for the determination of the dielectric properties by observed TSDC curve.

1. 緒 言

最近、種々な誘電体の分極機構の解明に熱刺激脱分極電流 (Thermally Stimulated Depolarization Current, TSDC)、および熱刺激分極電流 (Thermally Stimulated Polarization Current, TSPC) の測定が広く行われている。これまで分極の機構には、誘電体を構成する極性分子や、極性基の電場配向、あるいは不純物イオンのトラップを含む微視的、または巨視的変位などが考えられている¹⁻⁴⁾。

Bucci, Fieschi, Guidi らによると TSDC の表式は、分極温度 T_p において到達した平衡分極量 (the equilibrium polarization) $P(T_p)$ が、加熱開始温度 T_0 ($< T_p$) における凍結分極量 (the frozen-in polarization) $P_e(T_0)$ に等しいと仮定している⁵⁾。また、McKeever, Hughes らによると TSPC の表式は、平衡分極の温度依存性を無視して導き、その結果 TSPC は、同じ条件で測定した TSDC とは電流の符号のみ異なり、

キーワード: ベンゼン誘導体、熱刺激電流、分極の温度依存性、Langevin 関数、結晶の相転移

* 信州大学医療技術短期大学部 (390 松本市旭 3-1-1)

School of Allied Medical Sciences, Shinshu University, 1-1, Asahi 3-chome, Matsumoto, 390 Japan

電流のピーク値、ピーク温度の位置、および曲線の形状は一致するとの報告がある^{6,7)}。

いま、分極を双極子の配向過程のみに限って考えると平衡分極量 $P_e(T)$ は、Langevin の関数で表され、分極は温度の降下とともに増加する ($dP/dT < 0$)。すなわち、誘電体が速やかに ($-dT/dt \rightarrow \infty$) 冷却されない限り、凍結分極量 $P_e(T_0)$ は、 T_p における平衡分極量 $P_e(T_p)$ に比べて大きくなるはずであり、したがって観測された TSDC から T_p における誘電体の緩和特性を算出して考察することは不合理と思われる。また、同様な理由から TSPC の電流変化は、TSDC の場合とは必ずしも一致せず、そのピークの高さは TSDC に比べて小さく、しかも過渡的な分極の減少によってピークの高側に反転電流が観測されると考えられる⁸⁻¹⁸⁾。

この報告は、幾何学的に対称な極性分子からなるベンゼン誘導体結晶で知られるベンタクロロニトロベンゼン (PCNB)、ベンタクロロアニリン (PCA)、ベンタクロロトルエン (PCT)、テトラクロロ-m-キシリレン (TCmX)、テトラクロロ-o-キシリレン (TCOX)、および 1, 2, 3-トリクロロトリメチルベンゼン (TCTMB) について、TSPC および TSDC の連続測定を行い平衡分極の温度依存性¹⁸⁾、および結晶の相転移に関連した変化²³⁻²⁵⁾について

述べるものである。

2. 実験

試料、および測定装置の詳細は前報と同じである^{16,19,20)}。

まず、[1] 試料は短絡した状態でいったん液体窒素温度付近まで冷却したあと、直流電圧 E_p を印加し、一定の昇温速度 $\beta (=dT/dt)$ で加熱して TSPC 1st を測定した。[2] つぎに電圧を印加したまま降温速度 $-\beta$ で冷却し、TSPC 2nd を測定した。[3] 続いてふたたび加熱-冷却（加熱サイクル）を繰り返して TSPC 3rd、および 4th（または 3rd~6th）を測定した後、[4] 最後に印加電圧を取り去り、同じ β の下で TSDC を測定した。

3. 結果

3.1 PCNB

図1は、PCNB（厚さ 1.18 mm）を約 -160°C まで冷却したあと直流電圧 $E_p=2.4 \times 10^5 \text{ V/m}$ を印加し、昇-降温速度 $\beta=2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱サイクルを繰り返した時の TSPC 1st~4th と、TSDC 曲線を示す^{16,18)}。

TSPC 1st（実線）の電流は、プラス方向に流れ -84°C でピークを示した後、急速に減少してピークの高溫側で零に近い電流となり、そのまま加熱を続けると零度付近から急激に直流伝導度の増加に依存した電流増加を示した。TSPC 2nd は、冷却とともに電流はいったんマイナス方向に流れるがプラスに符号を変え -140°C 付近で零になった。つぎの昇温過程で TSPC 3rd は、 -69°C 付

近にプラスの幅広い低い山を示した。TSPC 4th は、2nd と同じ変化を示した。TSPC 2nd~4th の電流値は、TSPC 1st の約 1/40 であり、その結果は図1の下部に示してある。最後に得た TSDC（破線）の方向は、TSPC 1st とは逆に、マイナス方向に流れ -84°C にピークを示した。ピーク前後の電流値はほぼ零である。図1で TSDC 曲線は、TSPC 曲線のピーク位置、形状および大きさを比較するため、同一の方向に示してある。

3.2 PCA, PCT, および TCmX

図2は、PCA（厚さ 1.18 mm）を -175°C まで冷却して、 $E_p=1.5 \times 10^5 \text{ V/m}$ を印加し、 $\beta=2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ で加熱サイクルを繰り返し行った時の TSPC 1st~4th、および TSDC 曲線を示す。TSPC 1st のピーク温度は、 $T_m=-118^{\circ}\text{C}$ であった^{16,18)}。

図3は、PCT（厚さ 0.77 mm）に、 -170°C において $E_p=1.2 \times 10^5 \text{ V/m}$ を印加し、加熱-冷却サイクルによる TSPC 1st~4th および TSDC を示す。昇-降温速度は $\beta=2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、TSPC 1st のピーク温度は $T_m=-120^{\circ}\text{C}$ 、TSDC の T_m は -121°C で TSPC の場合より約 1°C 高温側にある^{16,18)}。

図4は、TCmX（厚さ 1.00 mm）に -175°C において $E_p=3.8 \times 10^5 \text{ V/m}$ を印加し、加熱-冷却サイクルによる TSPC 1st~4th および TSDC である。昇-降温速度は $\beta=2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$ 、TSPC 1st のピーク温度は $T_m=-135^{\circ}\text{C}$ であった^{16,18)}。

PCA, PCT および TCmX において TSPC 1st（実線）は、いずれも電流がプラス方向に流れてピークを示

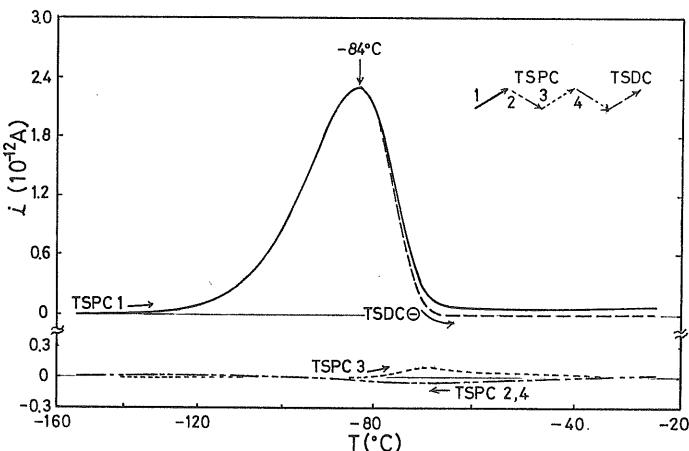


図1 ペンタクロロニトロベンゼン (PCNB) の加熱サイクルにおける熱刺激分極電流 (TSPC) と熱刺激脱分極電流 (TSDC) スペクトル

Fig. 1 TSPC and TSDC spectra for pentachloronitrobenzene (PCNB) during a thermal cycle. TSDC curve is plotted in the same direction as TSPC. Polarizing field strength (E_p) = $2.4 \times 10^5 \text{ V/m}$, Heating rate (β) = $2.5^{\circ}\text{C}/\text{min}$, Sample thickness (d) = 1.18 mm.

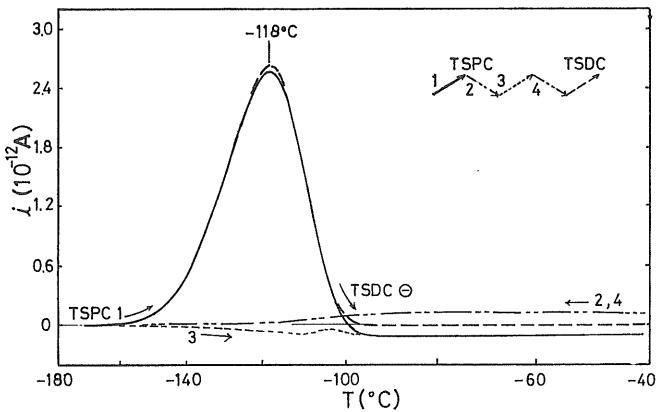


図 2 ペンタクロロアニリン (PCA) の加熱サイクルにおける TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 2 TSPC and TSDC spectra for pentachloroaniline (PCA) during a thermal cycle. TSDC curve is plotted in the same direction as TSPC. $E_p=1.5 \times 10^5$ V/m, $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d=1.18$ mm.

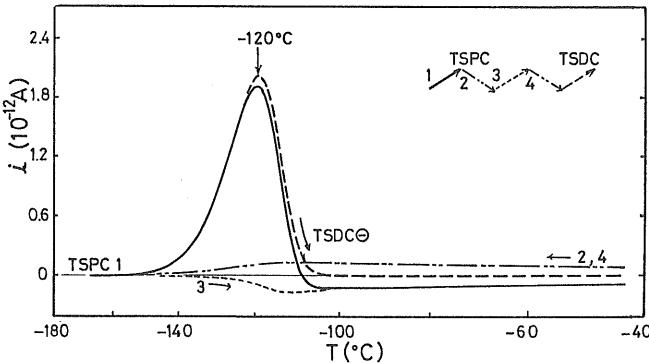


図 3 ペンタクロロトルエン (PCT) の加熱サイクルにおける TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 3 TSPC and TSDC spectra for pentachlorotoluene (PCT) during a thermal cycle. TSDC curve is plotted in the same direction as TSPC. $E_p=1.2 \times 10^5$ V/m, $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d=0.77$ mm.

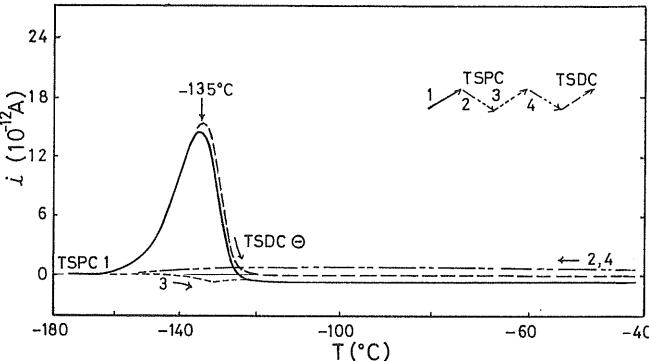


図 4 テトラクロロ-m-キシレン (TCmX) の加熱サイクルにおける TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 4 TSPC and TSDC spectra for tetrachloro-m-xylene (TCmX) during a thermal cycle. TSDC curve is plotted in the same direction as TSPC. $E_p=3.8 \times 10^5$ V/m, $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d=1.00$ mm.

した後、急速に減少し零を経てマイナスに電流の方向が反転し、そのままの大きさで零度付近まで流れたあと、再び符号をプラスに転じ急激な電流の増加が見られた。冷却過程の TSPC 2nd は、TSPC 1st の高温側で見られたマイナス電流に相当する大きさでプラス方向に流れ、加熱開始温度 T_0 の近くで減少して零になった。TSPC 3rd は、昇温とともに一時プラスに流れるが、マイナスに方向を変え小さい谷を経て高温側で TSPC 1st とほぼ同じ変化をした。TSPC 4th の変化は、2nd の場合とほぼ一致している¹⁸⁾。

TSDC 曲線（破線）では、いずれの試料も TSPC 1st の電流と符号を異にする方向に流れピークを示した後、零になった。TSPC 1st に比べて、TSDC のピークの高さ I_m は大きく、ピーク温度 T_m はわずかに高温側に位置する傾向がある¹⁸⁾。なお、PCT について他の試料の場合より加熱サイクルを更に一回続けて行い、TSPC 4, 5th を測定したが、4, 5th は 2nd および 3rd とよく一致し、TSPC 2nd および 3rd の変化は、可逆的に進行する双極子の配向過程による現象と考えられる。なお、図 2~4 に示した TSDC 曲線は、TSPC と同一方向に図示してある。

3.3 TCoX 与 TCTMB

図5は、TCoX(厚さ0.85mm)に-180°Cにおいて $E_p=3.4\times 10^5$ V/mを印加し、加熱サイクルを繰り返して得たTSPC 1st~4thと、TSDC曲線を示す。このとき昇-降温速度は $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$ であった^{18,19)}。

TSPC 1st (実線) の電流は、プラス方向に増加して $T_m = -138^\circ\text{C}$ に主ピークを示し、いったん減少して複数のピークが重畠したピーク 2 となり、零を過ぎてマイ

ナスに反転した。上述の PCA, PCT, および TCmX では単一ピークを示すのに対し、この試料では重畳ピークを伴う。TSPC 2nd は、冷却とともに初めプラスに流れ、重畳ピーク付近で符号を変え幅広いマイナスの変化を示した。TSPC 3rd は、いったんマイナス方向に流れ、プラスに方向を変えて複数のピークとなり TSPC 1st と重なった。TSPC 4th は、2nd とほぼ同じ変化をした。このものの TSDC(破線)は、主ピークと、小ピークが観測された。主ピークは、TSPC 1st と同位置にあり、小ピークの変化は TSPC と異なる。なお、TSDC 曲線は、TSPC と同一方向に図示してある。

図6は、TSTMB(厚さ0.77mm)に-180°Cにおいて $E_p=5.0\times 10^5\text{ V/cm}$ を印加し、 $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$ で加熱サイクルを繰り返したときのTSPC 1st~4thと、TSDC曲線を示す^{18,20}。

TSPC 1st の電流は、プラス方向に流れで $T_m = -145^\circ\text{C}$ で主ピーク 1 を示していったん減少するが、複雑な変化を繰り返して $T_m = -56^\circ\text{C}$ で再び鋭いピーク 2 を与え急激に減少した。TSPC 2nd および 4th は、冷却とともにマイナス方向に増加して -61°C でピークを示した後 TSPC 1st と対称的な変化を経て零になった。ただし、TSPC 2nd, 4th の電流変化は 1st, 3rd に比べ大きく、そのため測定レンジを 3.3 倍にして測定した。TSPC 3rd の電流は、 -160°C 付近から単調に増加してピーク高温側では TSPC 1st とほぼ同じ変化をした。最後に得た TSDC は、TSPC 1st と方向反対のマイナス電流であり、 $T_m = -145^\circ\text{C}$ にピークを示した後急速に減少し零を経て符号を変え小さいプラス電流となつたが、 -55°C で鋸歯状の変化を示した。TSDC 曲線の形

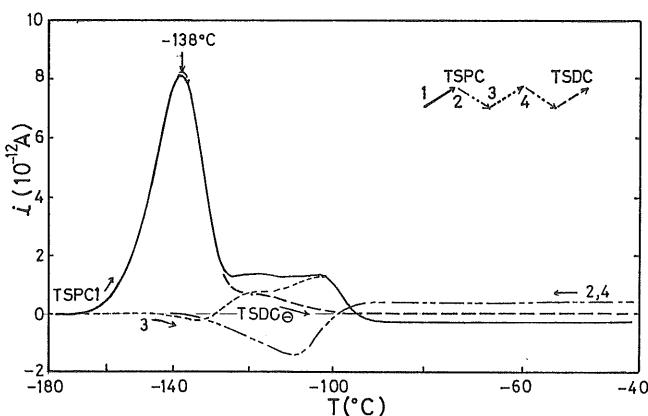


図 5 テトラクロロ-o-キシレン (TCoX) の加熱サイクルにおける TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 5 TSPC and TSDC spectra for tetrachloro-o-xylene (TCoX) during a thermal cycle. TSDC curve is plotted in the same direction as TSPC. $E_p = 3.4 \times 10^5$ V/m, $\beta = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d = 0.85$ mm.

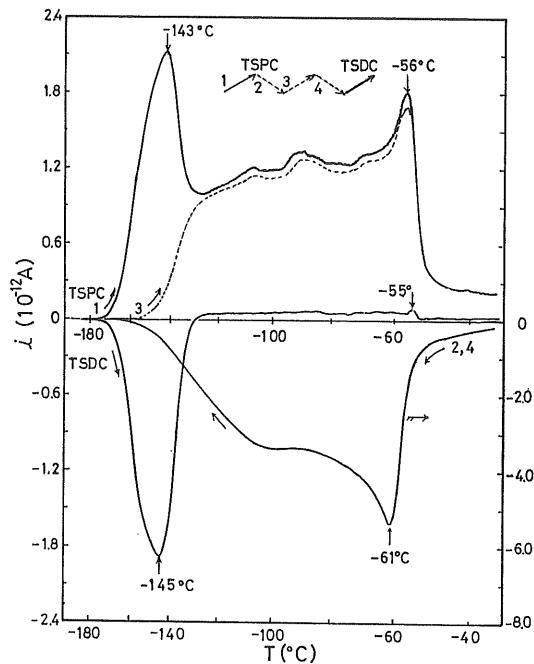


図 6 1,2,3-トリクロロトリメチルベンゼン (TCTMB) の加熱サイクルにおける TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 6 TSPC and TSDC spectra for 1,2,3-trichlorotrimethylbenzene (TCTMB) during a thermal cycle. $E_p=5.0 \times 10^5 \text{ V/m}$, $\beta=2.0^\circ\text{C}/\text{min}$, $d=0.77 \text{ mm}$.

状は TSPC 1st と類似しているが、ピークの高さは TSPC より小さく、ピーク温度は約 2°C 低くなっている。PCA, PCT, TCmX, および TCoX の場合、TSDC の I_m が TSPC 1st に比べて大きく、 T_m はわずかに高温に位置する。このような共通傾向に対して TCTMB では、複雑な結果が得られた。

4. 考 察

4.1 平衡分極による理論

Debye によれば、自由回転のできる双極子からなる誘電体に温度 T において電場 E_p を印加するとき、平衡分極量は、

$$P_e(T) = N\mu_{\text{eff}}^2 E_p / 3kT = A/T \quad (1)$$

で表される。ここで N は双極子密度、 μ_{eff} は有効双極子モーメント、 k は Boltzmann の定数である。

そこで加熱-冷却サイクルによる誘電体の分極量と脱分極量の温度変化、および熱刺激電流を、平衡分極の温度依存性(1)式を考慮して、考察してみる。図 7 はペンタクロロトルエン (PCT) の分極量 a) と、脱分極量 b) の温度変化、および TSPC, TSDC の比較を示す。ここで分極量、脱分極量の温度変化は、TSPC, TSDC 曲線からそれぞれ图形積分して得た。

[1] 直流電圧 E_p を印加した誘電体を、十分低い温度 T_0 から徐々に加熱昇温するとき、双極子の配向によって起こる分極は、常にその温度の平衡分極量 $P_e(T)$ へ向かって進行する。やがて(1)式の影響を受けて極大

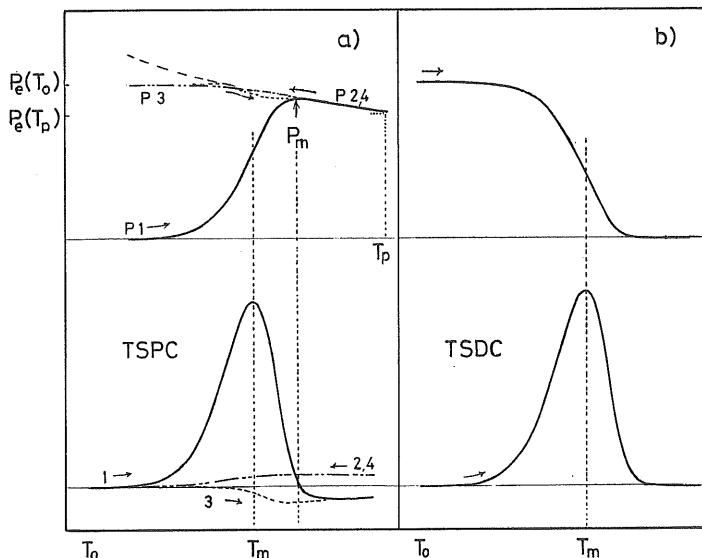


図 7 PCT の分極量と脱分極量の温度変化、および TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 7 Temperature dependence of polarization a) and depolarization b), and TSPC and TSDC spectra for PCT. $E_p=1.2 \times 10^5 \text{ V/m}$, $\beta=2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d=0.77 \text{ mm}$.

値 P_m に達した後、徐々に減少すると考えられる(図 7a, P1)。変位電流 TSPC 1st は、分極量 P の変化に対応して徐々に増加し、その変曲点に対応する温度 T_m でピークに達したのち急速に減少し、 P_m で零となり符号を変えるのでピーク高溫側で反転電流が観測される。この過程における誘電体の P の時間変化率は、次のように表される。

$$dP/dt = [P_e(T) - P]/\tau \quad (2)$$

ここで τ は緩和時間であり、 $\tau = \tau_0 \exp(\Delta E/kT)$ と仮定する。 τ_0 は定数、 ΔE は活性化エネルギーである。

初期条件 $t=0$ ($T=T_0$) のとき $P=0$ として(2)式を解き、誘電体が加熱開始温度 T_0 から $T=T_0+\beta t$ の関係により一定の昇温速度 $\beta = dT/dt$ で加熱されるので、積分変数を時間 t から温度 T へ変換すると変位電流 TSPC 1st は、

$$I_{P1} = \frac{A}{\tau_0 T_0} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT'} \right) dT' \right] \\ \times \left\{ 1 - T_0 \int_{T_0}^T \exp \left[\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^{T'} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT''} \right) dT'' \right] \frac{dT'}{T'^2} \right\} \quad (3)$$

と表される。右辺 {} 内の積分項は温度上昇に伴い増加し、ある温度で 1 より大きくなつて {} 内はプラスからマイナスに転じて反転電流を与える(図 7a, TSPC 1)^{8,12,14,15)}。

[2] 最高温度 T_p へ加熱された誘電体の分極量は $P_e(T_p)$ に達する。しばらくその温度に置いた後、再び T_0 へ向けて冷却すると分極量は $P_e(T_p)$ から(1)式に従って増加するが、同時に双極子の自由度の減少と競合しながら $P_e(T_0)$ へ漸近する(図 7a, P2)。この過程における P の時間変化率は(2)式と同様に表されるので、初期条件 $t=0$ ($T=T_p$) のとき、 $P=P_e(T_p)$ とおいて解き、分極

$$P = \frac{A}{T} - \frac{A}{\beta} \exp \left(-\frac{1}{\beta} \int_{T_p}^T \frac{dT}{\tau} \right) \int_{T_p}^T \exp \left(\frac{1}{\beta} \int_{T_p}^{T'} \frac{dT''}{\tau} \right) \frac{dT'}{T'^2} \quad (4)$$

が得られる。したがって、変位電流 TSPC 2nd は、

$$I_{P2} = -\frac{A}{\tau_0} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_p}^T \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT'} \right) dT' \right] \\ \times \left\{ \int_{T_p}^T \exp \left[\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_p}^{T'} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT''} \right) dT'' \right] \frac{dT'}{T'^2} \right\} \quad (5)$$

(5)式で表される。 T_p から $T_0 (< T_p)$ へ積分されるので {} 内はマイナスで変化する。それゆえ TSPC 2nd はプラスに観測される(図 7a, TSPC 2)^{14,15)}。

[3] 温度 T_0 の誘電体を電圧を印加したまま再び加熱昇温すると、配向双極子が熱的に乱れて分極は $P_e(T_0)$ から $P_e(T_p)$ へ向かって減少する(図 7a, P3)。再び

(2)式を初期条件 $t=0$ のとき $P=P_e(T_0)$ として解き、変位電流 TSPC 3rd が得られる。

$$I_{P3} = \frac{A}{\tau_0} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT'} \right) dT' \right] \\ \times \left\{ \int_{T_0}^T \exp \left[\frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^{T'} \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT''} \right) dT'' \right] \frac{dT'}{T'^2} \right\} \quad (6)$$

(6)式は T_0 から T_p へ向かって(5)式と逆に積分されるので TSPC 3rd はマイナス方向に観測される(図 7a, TSPC 3)^{14,15)}。

[4] つぎの冷却過程において分極は、 $P_e(T_p)$ から [2] と同じ変化(図 7a, P4)を経て $P_e(T_0)$ に達するので TSPC 4th は 2nd と一致する(図 7a, TSPC 4)。

[5] 最後に、温度 T_0 に冷却した誘電体の電場を取り去って加熱昇温すると、凍結分極 $P_e(T_0)$ からの緩和が

$$dP/dt = -P_e(T_0)/\tau \quad (7)$$

によって進行し、次式(8)の TSDC が観測される(図 7b, TSDC)^{8,12,14,15)}。

$$I_D = -\frac{A}{\tau_0 T_0} \exp \left[-\frac{\Delta E}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{\Delta E}{kT'} \right) dT' \right] \quad (8)$$

これらの議論は、図 7 の実験結果とよく対応している。以上の考察から、1) 平衡分極の温度依存性が見出された。すなわち、TSPC ピーク電流は、対応する TSDC に対し反対符号を示し、ピークの高さは小さく、ピークの温度位置はわずかに移動し、かつ高温側で電流反転が観測された。2) 誘電体の T_p における平衡分極量 $P_e(T_p) = N\mu_{eff}^2 E_p / 3kT_p$ は、試料が瞬間に $(-dT/dt \rightarrow \infty)$ 冷却されない限り、冷却速度に依存して増加し、凍結分極 $P_e(T_0) = N\mu_{eff}^2 E_p / 3kT_0$ に漸近する。その結果、測定された TSDC ピークから算出される双極子モーメント、および双極子密度等は、必ずしも T_p における誘電パラメータを表してはいない。むしろ、ピーク温度 T_m における誘電パラメータと考えるほうがより妥当と思われる。3) PCT などで観測された TSPC 3rd の変化は、同 2nd と異なる。しかし、[3]で導いた表式(6)は(5)式と同形で符号のみ反対の電流を表し、結果を説明するのにはまだ不十分である。この原因として試料の体膨脹による影響が考えられる¹¹⁾。したがって、4) TSPC と TSDC を連続的に比較測定することは平衡分極の温度依存性、試料の相転移、膨脹効果に関する情報が直接得られるので重要と思われる。試料が伝導性であったり、外界より電荷の注入が起こるような場合、比較測定は困難ではあるが、できるだけ TSPC を測定することが望ましい。

一方, McKeever, Hughes らの TSPC に関する表式^{6,7)}

$$I_P = \frac{P_0(T)}{\tau_0} \exp \left[-\frac{AE}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{AE}{kT'} \right) dT' \right] \quad (9)$$

および Bucci, Fieschi らが導いた TSDC の表式⁵⁾

$$I_D = -\frac{P_0(T_P)}{\tau_0} \exp \left[-\frac{AE}{kT} - \frac{1}{\beta \tau_0} \int_{T_0}^T \exp \left(-\frac{AE}{kT'} \right) dT' \right] \quad (10)$$

は、いずれも分極の温度依存性を無視して導いた式である。両式の相違は、右辺の初めの係数をそれぞれ $P_0(T)$, $P_0(T_P)$ としたところにある。もし、TSPC の分極が常に $P_0(T_P)$ を目指して進行すると仮定すれば、(9)式は(10)式と一致し、TSPC ピークは、TSDC のピークとは符号のみ異なる I_m , T_m , 同一の形状が観測されることを表す。また、(10)式は既に述べたように温度 T_P において到達した平衡分極 $P_0(T_P)$ の緩和により与えられる TSDC を表し、極性分子、あるいは極性基が T_P 以下で直ちに回転の自由度を失うことにもなり、観測結果と矛盾する。さらに、観測されたピークから(10)式によつて誘電パラメータを求めた場合、事実の説明には適当でないことは明らかである。

4.2 平衡分極の温度依存性

1) PCNB の TSPC 1st は、図 1 に示すようにピークの高さ、温度位置、および形状が TSDC とよく一致し、その高温側で電流反転は観測されない。しかし、主ピークに比べて変化の小さい TSPC 2nd~4th が測定された。既に報告したようにベンゼン誘導体の分極の機構

は、結晶の格子点にある極性分子がベンゼン環に垂直な偽六回軸 (pseudo-hexad axis) の周りを回転し電場方向に配向する双極子の配向過程が考えられる。PCNB の TSDC のピーク温度 $T_m = -84^\circ\text{C}$ は他のベンゼン化合物に比較して高温であり、活性化エネルギーは $\Delta E = 6.6 \text{ kcal/mol}$ で大きい¹⁰⁾。これらの事実から格子点にある PCNB 分子の回転の自由度は他の誘導体に比べて小さいと考えられる。したがって、平衡分極の温度依存性は小さく、 $dP/dT \leq 0$ 、その結果、TSPC 1st と TSDC の変化がほぼ可逆的で、しかもわずかに変化する TSPC 2nd~4th が観測されたのであろう。

2) PCA, PCT, および TCmX の TSPC 1st のピークの高さは、いずれも TSDC に比較して小さく、 T_m はわずかに低温側にあって、ピーク高温側で明瞭な反転電流が観測された。これらの極性分子の結晶格子点における回転配向に関する自由度は PCNB に比べて大きく、平衡分極の温度依存性 ($dP/dT < 0$) が影響して反転電流が観測されたと考えられる。図 8 は、種々の印加電圧で分極した PCT の TSPC 1st および TSDC 曲線である。TSPC 1st および TSDC のピークの高さ、ピーク面積は、それぞれ印加電圧に比例する傾向がある。

3) TCoX の TSPC 1st は、ピーク 1, および 2 からなる。ピーク 1 は、上述の化合物と同様に分子全体の回転配向に起因し、複数のピークの重なりであるピーク 2 は、メチル基の C-C の結合の回りの回転によって分子の幾何学的な対称が変化するため観測された電流変化と考えられる。すなわち、TCoX の隣接した二つのメチル基は、歯車的に噛み合う位置関係にあって、低温では

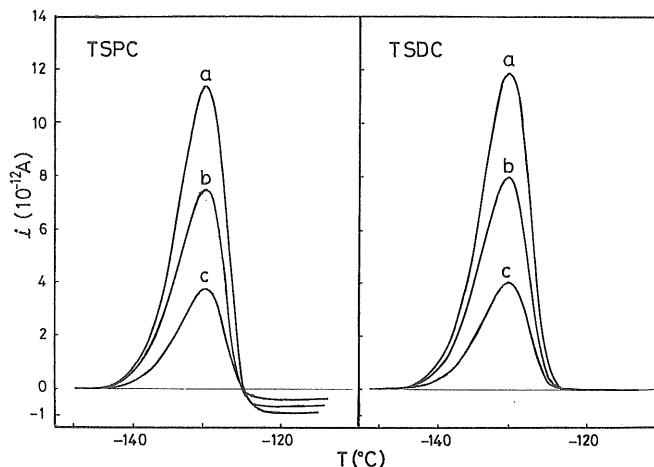


図 8 種々の印加電圧 (E_p) で分極した PCT の TSPC と TSDC スペクトル

Fig. 8 TSPC and TSDC spectra for PCT polarized under various field strength. a : $E_p = 7.5 \times 10^5 \text{ V/m}$, b : $E_p = 5.0 \times 10^5 \text{ V/m}$, c : $E_p = 2.5 \times 10^5 \text{ V/m}$, $\beta = 2.5^\circ\text{C}/\text{min}$, $d = 0.77 \text{ mm}$.

デクロロジュレンのメチル基と同じ程度に回転が束縛されていると考えられる²²⁾。しかし、その回転は T_m 付近で分子全体の運動と協同的 (cooperative) に活発となりベンゼン環平面内にあった回転軸を相互に環の外の方向へ角度を変えて回転し分子の対称に変化を与える結果、変位電流が観測されたのではないかと思われる。ピーク 2 の高温側の反転電流は、平衡分極の温度依存性 $dP/dT < 0$ による変化と考えられる。TSDC ピークの初期立ち上り部分の電流変化から分子回転の活性化エネルギー $\Delta E = 3.5 \text{ kcal/mol}$ を得た¹⁹⁾。TCmX の $\Delta E = 4.0 \text{ kcal/mol}$ と比較して合理的な値である¹⁶⁾。

4) TCTMB の TSPC 1st は、主ピーク (-143°C) とピーク 2 (-56°C) とからなり、ピーク 1, 2 間で極めて複雑な変化をする。主ピークは、極性分子全体の回転配向に起因し、ピーク 2、およびピーク 1, 2 間の変化は、TCoX の場合と同様にメチル基の回転運動に関係して観測された変位電流であると考えられる。すなわち、分子全体が回転の自由度を獲得したピーク温度附近から、隣接した中央と両側の位置の違う三つのメチル基は互いに結合軸の角度を変えながら複数のモードで運動するため、分子の対称が変化してピーク 1, 2 間の複雑な変位電流の原因となる。逆に冷却過程では、メチル基の運動は緩慢となり、分子配向の秩序化が協同的に徐々に進行して滑らかな電流変化 TSPC 2nd, 4th が観測されたと思われる(図 6)。しかし、この過程で測定される電流値が昇温過程の約 3 倍の大きさになるのはなぜか、その原因については未だ明らかではない。また、ピーク 2 の温度位置は、昇-降温過程で移動する傾向があり、結晶転移によるヒステリシスの場合とよく似ている。この物質には比熱測定によって 220°K に λ 型の転移のあることが報告されている²³⁾。TSPC ピーク 2 の温度位置 -56°C (217°K) は、この λ 転移点によく対応する。TSDC の主ピークは、TSPC 1st のピーク 1 と温度位置がほぼ一致する。Initial rising 法によって、ピークの初期上昇部分から分子回転の活性化エネルギー $\Delta E = 3.7 \text{ kcal/mol}^{20)}$ を得た。TCmX, TCoX の値と比較して合理的な大きさであると考えられる。ここで TSPC のピーク 1、または TSDC のピークの低温側直線部分を延長して基線と交わる点の温度 T_c を求めると $T_c = -165^\circ\text{C}$ が得られる。 T_c は TCTMB 分子が回転の自由度をもつ下限温度と考えられる^{16, 20)}。Brot, Darmon ら²¹⁾、および Fourme, Renaud らは^{24, 25)}、X 線解析から TCTMB 分子は、 170°K 付近で温度の降下に従い芳香環の回転による配向の秩序化 (cooperative ordering)、すなわち秩序-無秩序転移 (order-disorder transition) して、互いに反平行に配列して超構造 (superstructure) を形成

することを報告している²¹⁾。超構造の見出された温度 170°K 、または 173°K が TSPC のピーク 1 と 2 の変化区間にあり、 T_c はさらに低温にあることから TCTMB の極性分子は、超構造を形成し、 T_c 以下で固定されると考えられる。なお、TCTMB における平衡分極の温度依存性の影響は、TSPC ピークの温度範囲が λ 転移の領域と重なっているため明らかではない。今後の研究が必要であろう。

5. ま と め

ベンゼン誘導体の結晶について熱刺激電流の連続測定を行い、分極の温度依存性を Langevin 関数で考慮した議論を行い、つぎのような結果を得た。

1) ベンゼン誘導体の分極は、典型的な双極子配向の緩和過程によって進行し、平衡分極の温度依存性が認められた。したがって、TSDC の結果を用いて Buccifieschi らの理論に基づき双極子密度、双極子モーメント、あるいは分布関数などの誘電パラメータを求める場合、検討の必要があると考えられる。

2) ペンタクロロアニリン、ペンタクロロトルエン、およびテトラクロロ-m-キシリレンの TSPC は、典型的な平衡分極の温度依存性を示し、ピークの高温側に反転電流が観測された。(これは $dP/dT < 0$ の影響と考えられる。)

3) ペンタクロロニトロベンゼンの TSPC は、 I_m 、 T_m およびピーク面積が TSDC とほぼ一致し、 $dP/dT \leq 0$ と見られる。これらベンゼン誘導体分子にあって dP/dT の大きさは、格子点における分子回転の自由度の目安になり得ると思われる。

4) テトラクロロ-o-キシリレンの TSPC は、分子全体の回転に基づく主ピークと特異なピーク 2 からなり、ピーク 2 は、分子全体の回転とメチル基の回転との協同現象によると考えられる。

5) 1,2,3-トリクロロトリメチルベンゼンの TSPC では、分子全体の回転に基づく主ピークと、分子全体の運動と協同して隣接する 3 個のメチル基が二つ以上の運動様式を持って回転するため生じたと見られる特徴的なピーク 2 が観測された。ピーク 2 は比熱測定より見出された λ 転移点によく対応している。

最後に、本研究の細部にわたって数々の有益なご教示を頂いた滋賀大学教育学部 真道公雄教授、ならびに、理化学研究所 高松俊昭博士に厚く感謝申し上げます。また、貴重な試料を合成していただいた城西大学薬学部 山本勝美博士にお礼申し上げます。

参考文献

- 1) J. Vanderschueren and J. Gasiot : *Topics in Applied Physics*, Vol. 37, ed. P. Bräunlich, pp. 135-223, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1979)
- 2) J. van Turnhout : *Topics in Applied Physics*, Vol. 33, ed. G.M. Sessler, pp. 81-215, Springer-Verlag, Berlin, Heidelberg, New York (1980)
- 3) R. Chen and Y. Kirsch : *Analysis of Thermally Stimulated Processes*, pp. 60-81, Pergamon Press, Oxford, New York, Tront, Sydney, Paris, Frankfurt (1981)
- 4) Y. Wada, M.M. Perlman and H. Kokado, eds. : *Charge Storage, Charge Transport and Electrostatics with their Applications*, Kodansha Ltd., Tokyo and Elsevier, Amsterdam, Oxford, New York (1979)
- 5) C. Bucci, R. Fieschi and G. Guidi : *Phys. Rev.*, **148** (1966) 816
- 6) S.W.S. McKeever and D.M. Hughes : *J. Phys. D : Appl. Phys.*, **8** (1975) 1520
- 7) S.W.S. McKeever and D.M. Hughes : *J. Phys. Chem. Solids*, **39** (1978) 211
- 8) J.C. Manifacier, J. Gasiot, P. Parot and J.P. Fillard : *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **11** (1978) 1011
- 9) J. Gasiot, J. Vanderschueren, P. Parot, A. Linkens, J.C. Manifacier and J. Jimenez-Lopez : Some Aspects of Thermally Stimulated Polarization, in Ref. 4, pp. 251-255
- 10) J. Vanderschueren, A. Linkens, J. Gasiot, J.P. Fillard and P. Parot : *J. Appl. Phys.*, **51** (1980) 4967
- 11) J. Vanderschueren, M. Ladang and J. Nieuzeette : *IEEE Trans. Electr. Insul.*, **EI-17** (1982) 189; *Proceedings of 5th International Symposium of Electrets*, p.477, Heiderberg (1985) (Avail. from IEEE, NY)
- 12) S.W.S. McKeever and E. Lilley : *J. Phys. C: Solid State Phys.*, **14** (1981) 3547
- 13) K. Shindo : Thermally Stimulated Current on Polyethylene Terephthalate, in Ref. 4, pp. 302-306
- 14) 真道公雄: 高分子論文集, **38** (1981) 127
- 15) 真道公雄: 私信
- 16) 北沢千和: 静電気学会誌, **10** (1986) 168
- 17) 北沢千和: 静電気学会誌, **12** (1988) 48
- 18) 北沢千和: 静電気学会講演論文集 '88, p. 307, 静電気学会 (1988)
- 19) 北沢千和: 静電気学会講演論文集 '80, p. 64, 静電気学会 (1980)
- 20) 北沢千和: 静電気学会講演論文集 '86, p. 313, 静電気学会 (1986)
- 21) C. Brot and I. Darmon : *J. Chem. Phys.*, **53** (1970) 2271
- 22) J.M. Cezeau, J.H. Strange and C. Brot : *J. Chem. Phys.*, **56** (1972) 1380
- 23) M. Lagarrigue : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17** (1971) 237
- 24) R. Fourme, M. Renaud and D. Andre : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17** (1972) 209
- 25) R. Fourme and M. Renaud : *Mol. Cryst. Liq. Cryst.*, **17** (1972) 223