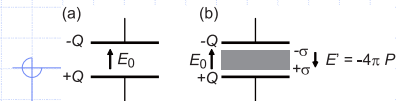


## 誘電体:コンデンサ



### コンデンサの性質

$$Q = CV \quad q = \epsilon E \quad E = V/d$$

$$C = \epsilon S/d \quad Q = qS$$

$$\epsilon_0 = 0.088 \text{ pF/cm}$$

$q$ を変えずに誘電体を挿入と

実際の電場 元の電場

$$E = E_0 - 4\pi P \quad \epsilon_0 E = D - P \quad q' = q - \sigma$$

$$\rightarrow D = E + 4\pi P \text{ cgs} \quad D = \epsilon_0 E + P \text{ MKS}$$

$$D = \epsilon E \text{ 比誘電率} \quad D = \epsilon_0 \epsilon_r E \text{ とすると}$$

$E$ は $D$ の $1/\epsilon$ に減少 例えば $\epsilon = 11.9$  (Si)なら $1/11.9$  水なら $1/80$

$V$ を変えずに誘電体を挿入と $C$ は $\epsilon$ 倍になる

特に  $\sigma = q$  完全分極 の場合  $E = 0 \quad \epsilon = \infty$

$\rightarrow$  金属 (金属中の $E = 0$ )

必ず  $P > 0$  なので  $\epsilon > 1$

1

コンデンサを充電するときに変位電流が流れる

$$I = \frac{dQ}{dt} = \frac{dCV}{dt} = i\omega CV \quad \text{ただし } V = Ve^{i\omega t}$$

誘電体が電気伝導度  $G = 1/R$  も持つとすると

$$I = GV + i\omega CV = (G + i\omega C)V$$

あるいはMaxwell方程式

$$\nabla \times H = \frac{1}{c} \frac{\partial D}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} j \quad \text{cgs (以下MKSでは } 4\pi \rightarrow 1, c \rightarrow 1 \text{)}$$

に  $D = \epsilon E$  と  $E = Ee^{i\omega t}$  を入れて

$$\nabla \times H = \frac{1}{c} \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma E = \frac{1}{c} \left( \epsilon + \frac{4\pi \sigma}{\omega} \right) \frac{\partial E}{\partial t}$$

この括弧内を複素誘電率  $\epsilon^* = \epsilon' + i\epsilon''$  とみなして

$$\epsilon^* = \epsilon + \frac{4\pi \sigma}{\omega}$$

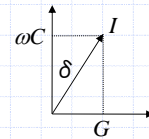
したがって複素誘電率の虚部は伝導度である

2

$$I = GV + i\omega CV = (G + i\omega C)V$$

$$\text{で } \tan \delta = \frac{G}{\omega C} = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

$\tan \delta = \epsilon''/\epsilon' = 0$  誘電損失ゼロ (抵抗成分ゼロ)



$\epsilon$ の $\omega$ 依存性を求めるため、電荷の運動方程式

$$\frac{d^2 x}{dt^2} + 2\gamma \frac{dx}{dt} + \omega_0^2 x = \frac{e}{m} E$$

に  $P = Nex = \epsilon_0(\epsilon_r^* - 1)E$ ,  $E = Ee^{i\omega t}$  を入れると

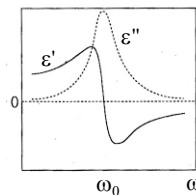
$$\epsilon_r^* = 1 + \frac{Ne^2 / \epsilon_0 m}{\omega_0^2 - \omega^2 + i2\omega\gamma}$$

$\omega_0$ : 固有振動数 吸収が複数あれば第2項は和

双極子による分極 $P$ は  $\frac{dP}{dt} = \frac{P_b}{\tau} - \frac{P}{\tau}$  にしたがって緩和するとして

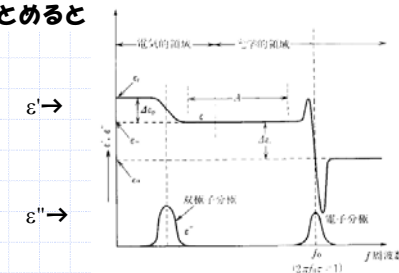
$P = P_b e^{i\omega t}$  を入れると

$$\epsilon_r^* = \epsilon_{\infty} + \frac{\epsilon_{r0} - \epsilon_{\infty}}{1 + i\omega\tau}$$



3

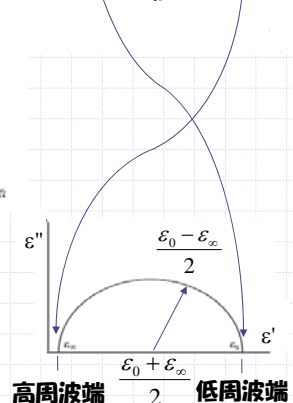
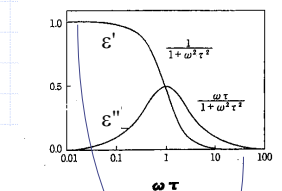
以上まとめると



上式から $\omega\tau$ を消去すると

$$\left( \epsilon' - \frac{\epsilon_0 + \epsilon_{\infty}}{2} \right)^2 + \epsilon''^2 = \left( \frac{\epsilon_0 - \epsilon_{\infty}}{2} \right)^2$$

Cole Cole plot



4

Maxwell方程式  $\nabla \times E = \frac{\mu}{c} \frac{\partial H}{\partial t}$  を使って

$$\nabla^2 E = \frac{\epsilon \mu}{c^2} \frac{\partial^2 E}{\partial t^2} + \frac{4\pi \sigma \mu}{c^2} \frac{\partial E}{\partial t}$$

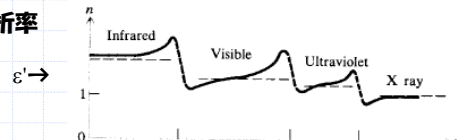
に  $E = E_0 e^{i(qr - \omega t)}$  を入れて

$$q^2 = \mu \frac{\omega^2}{c^2} \left( \epsilon + i \frac{4\pi \sigma}{\omega} \right)$$

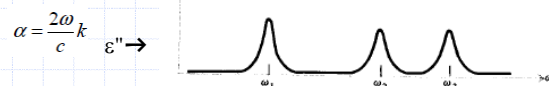
媒質中での光の速度  $v = \omega/q$  と屈折率  $n = c/v$  との関係を使い

複素屈折率  $n^* = n + ik$  を使うと  $|n^*|^2 = \epsilon^*$

屈折率

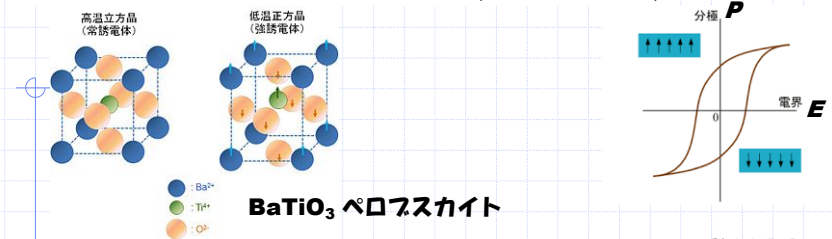


吸収係数

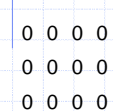


Fowler, Introduction to Modern Optics 5

強誘電体 分極が自発的に1方向に揃う ( $E = 0$ でも  $P \neq 0$ )



変位型



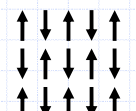
$T > T_c$   
 $\text{BaTiO}_3$

秩序無秩序型



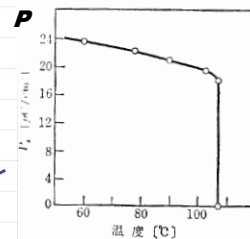
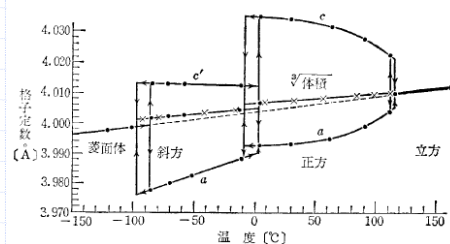
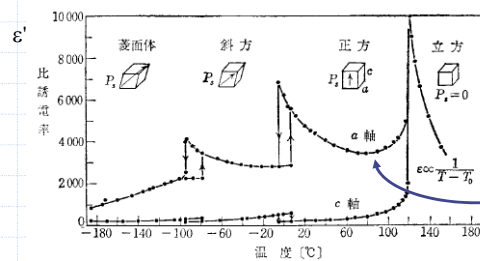
$T > T_c$   
 $\text{KD}_2\text{PO}_4$

反強誘電体



6

$\text{BaTiO}_3$



7

自由エネルギー  $F$  を  $P$  で展開 ( $T \sim T_c$  では  $P \sim 0$  なので現象論的に正しい)

$$F = aP^2 + bP^4 + \dots$$

$F$  が極小になる  $P$  は、 $P$  で微分して  $\partial F / \partial P = 2aP + 4bP^3 = 0$

$$P = \sqrt{\frac{-a}{2b}}, 0$$

$a = a_0(T - T_c)$  とすると

$T > T_c$   $P = 0$

$$T < T_c \quad P = \sqrt{\frac{-a}{2b}} = \sqrt{\frac{a_0(T_c - T)}{2b}}$$

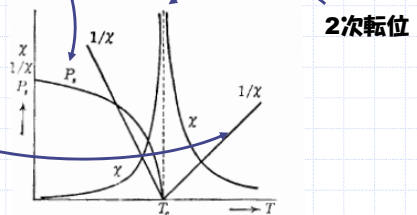
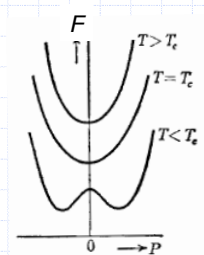
$E$  をかけたときのエネルギー

$$F = aP^2 + bP^4 + \epsilon_0 P E$$

を  $P$  で微分して

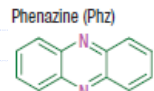
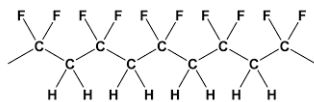
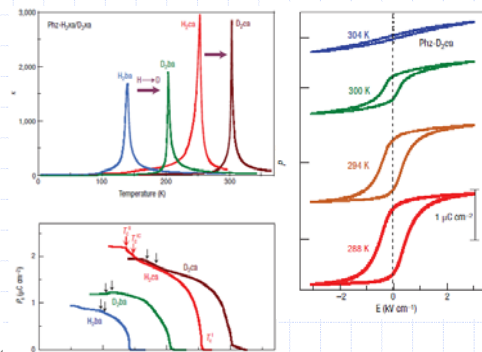
$$\epsilon' = \frac{P}{E} = \frac{\epsilon_0}{2a_0(T - T_c)}$$

キュリー則



8

**ポリフッ化ビニリデン**  
**PVDF (Polyvynilydenedifluoride)**

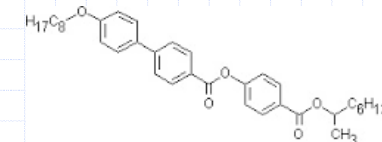
O=C1C(=O)C(Cl)=C(Cl)C(=O)C1O

9

The diagram illustrates the operation of a liquid crystal cell in two states:

- Left State (E off):** Labeled "E off" and "光 on" (Light on). Unpolarized light enters from the top. The light passes through a "Polarizer" and then through a layer of liquid crystal molecules (represented by green arrows) that are twisted 90 degrees. This twisting rotates the polarization of the light, allowing it to pass through the "Analyzer" and exit as "Polarized Light".
- Right State (E on):** Labeled "E on" and "光 off" (Light off). Unpolarized light enters from the top. The light passes through a "Polarizer" and then through a layer of liquid crystal molecules that are aligned vertically (parallel to the light path). In this state, the light remains polarized and is blocked by the "Analyzer", resulting in "No Light" exiting the bottom.

棒状分子の  $\varepsilon$  は分子の縦横方向で違うので電場をかけると平行方向に並ぶ



10

## 光による交流電場 $E$ によってゆすられる金属電子の運動方程式

$$m \frac{dp}{dt} = -eE - \frac{p}{m\tau} \quad \text{に } p = p(\omega)e^{i\omega t} \text{ を入れて}$$

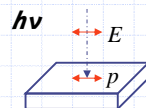
$$-i\omega p(\omega) = -eE(\omega) - \frac{p(\omega)}{\tau}$$

したがって  $j(\omega) = -enp(\omega)/m = \frac{ne^2\tau}{m} \frac{E}{1-i\omega\tau}$

よって  $\sigma_0 = \frac{ne^2\tau}{m}$  を使って  $\sigma(\omega) = \frac{\sigma_0}{1-i\omega\tau}$

あるいは  $\text{Re } \sigma = \frac{\sigma_0}{1 + \omega^2 \tau^2}$      $\text{Im } \sigma = \frac{\sigma_0 \omega \tau}{1 + \omega^2 \tau^2}$

金属の複素誘電率は  $\varepsilon' = \varepsilon - \frac{4\pi\sigma_0\tau}{1 + \omega^2\tau^2}$   $\varepsilon'' = \frac{4\pi\sigma_0}{\omega(1 + \omega^2\tau^2)}$



$$\varepsilon \rightarrow \varepsilon + \frac{4\pi i \sigma}{\omega}$$

低周波では  $\omega \tau \ll 1$  なので実部=0で  $\epsilon \sim i \frac{4\pi\sigma}{\omega}$

複素屈折率の式  $n^* = \sqrt{\varepsilon} = n + ik$  を使うと  $\omega \quad n \sim k = \sqrt{\frac{\text{Im}\varepsilon}{2}} = \sqrt{\frac{2\pi\sigma_0}{\omega}}$

**反射率**  $R = \frac{|1 - n^*|^2}{|1 + n^*|^2} = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2}$  **は  $R \sim 1$  となる**

低周波電場は遮蔽されて金属中に入らないため光は完全反射される

高周波では  $\omega \tau \gg 1$  なので実部は

$$\varepsilon' = \varepsilon - \frac{4\pi\sigma_0}{\omega^2\tau} = \varepsilon - \frac{4\pi e^2}{\omega^2 m} = \varepsilon \left( 1 - \frac{\omega_p^2}{\omega^2} \right)$$

## プラズマ振動数

$$\omega_p^2 = \frac{4\pi n e^2}{m}$$

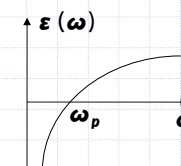
$$\omega < \omega_p \quad \varepsilon < 0 \quad n = 0 \rightarrow R = 1 \quad \text{全反射}$$

光はなかに入らないで全反射：金属光沢  
 $\omega_p$  通常の金属：紫外

$$\omega > \omega_p \quad \epsilon > 0 \quad k = 0$$

→ 吸收係數  $\alpha = \frac{2\omega}{c}k \rightarrow 0$

→金属も紫外線に対しては透明



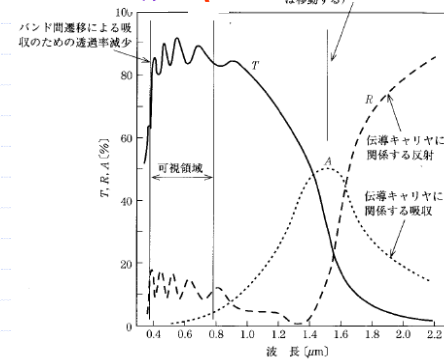
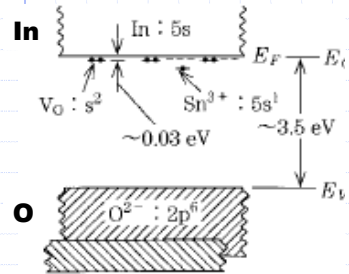
## 透明導電体

ワイドギャップ半導体にドーフ



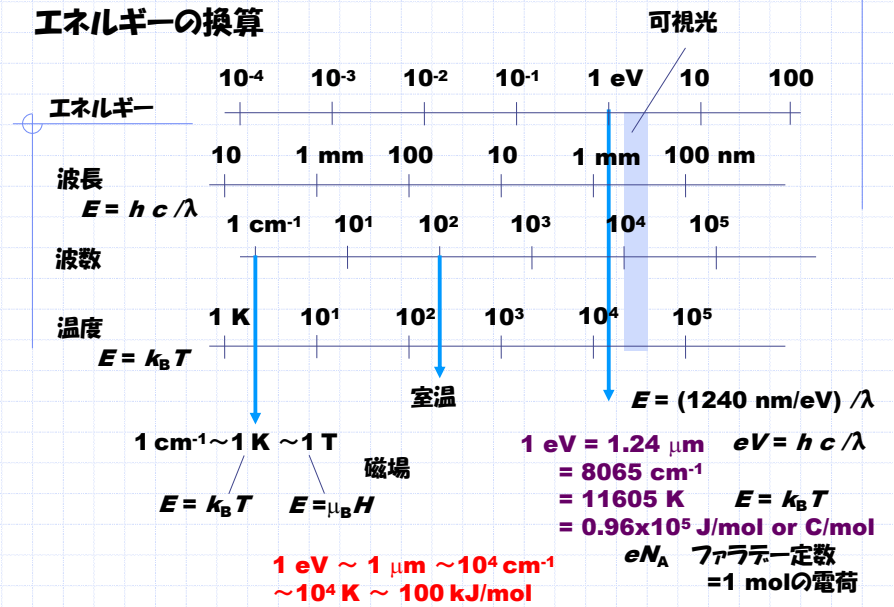
液晶ディスプレイ  
LEDディスプレイ  
太陽電池

ITO  $\text{In}_2\text{O}_3$   $\text{In}^{3+}$  (+ $\text{Sn}^{4+}$ )



13

## エネルギーの換算



14

## 透明導電体の種類

$\text{In}_2\text{O}_3$  数%Snドーフ → ITO (Indium tin oxide)

$\text{In} (3+) \rightarrow \text{Sn} (4+)$  電子ドーフ cf.  $\text{Si} (4+) \rightarrow \text{As} (5+)$

酸素欠損 → 電気的中性条件より一部  $\text{In}^0 \rightarrow$  電子ドーフ

酸化物ではほとんどが電子ドーフ

マグネトロンスパッタリングにより成膜

$2 \times 10^{-4} \Omega\text{cm}$ ,  $E_g \sim 3.3 \text{ eV}$

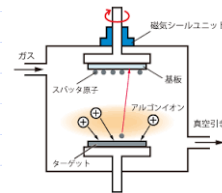
$\text{SnO}_2$  ルチル構造、酸素欠陥

$\text{ZnO}$  ウルツ鉱型構造、酸素欠陥

$\text{Ti}_{1-x}\text{Nb}_x\text{O}_2$  ルチル構造

$\text{SrTiO}_3$  ペロフスカイト構造、酸素欠陥

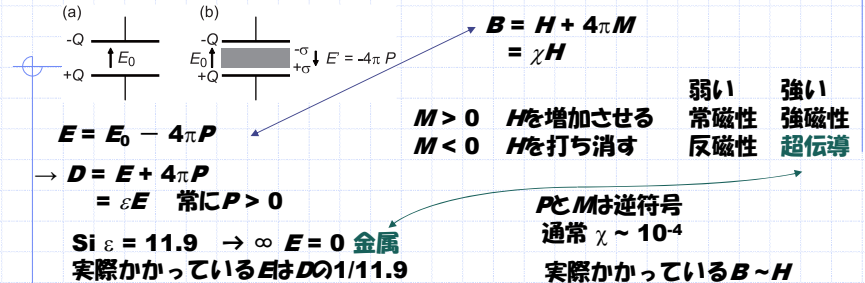
$12\text{CaO} \cdot 7\text{Al}_2\text{O}_3$  一部還元 電子ドーフ(エレクトロライド)



15

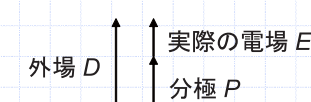
## 誘電体:コンデンサ

## 磁性体



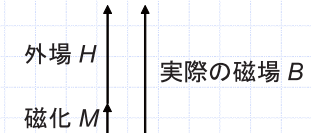
(a) 誘電体

(b) 磁性体



$$D = E + 4\pi P$$

$$D = \epsilon_0 E + P$$



$$B = H + 4\pi M$$

$$B = \mu_0 H + M$$

cgs  
MKS

16



## キュリー常磁性

不対電子スピンによる磁気モーメント

$$\mu = \gamma \hbar S = -g \mu_B S$$

磁場  $H$  をかけるとエネルギーがゼーマン分裂

$$E = -g \mu_B H S = -\mu H$$

$S = 1/2$  とすると2つに分裂。熱平衡で

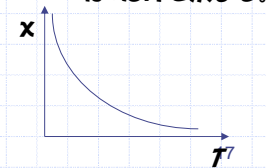
$$\frac{N_{\uparrow}}{N} = \frac{e^{\mu H / k_B T}}{e^{\mu H / k_B T} + e^{-\mu H / k_B T}} \quad \frac{N_{\downarrow}}{N} = \frac{e^{-\mu H / k_B T}}{e^{\mu H / k_B T} + e^{-\mu H / k_B T}}$$

より

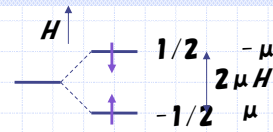
$$M = \mu_B (N_{\uparrow} - N_{\downarrow}) = N \mu \tanh \frac{\mu H}{k_B T} \approx N \mu \left( \frac{\mu H}{k_B T} \right) \leftarrow \frac{\mu H}{k_B T} \ll 1 \text{ だから}$$

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \mu^2}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{キュリー定数} \quad S = 1/2 \text{ 以外のときも } C = \frac{N S(S+1) g^2 \mu_B^2}{3 k_B}$$

常磁性物質の  $\chi$  は  $T$  に反比例

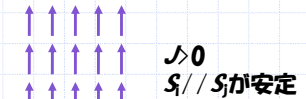


スピンはランダム  
磁場をかけると方向がそろふ。  
低温ほどそろいやすい。

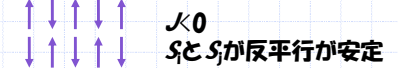


## 磁気秩序

強磁性: スピンが全部平行  
物質が全体として磁石となる。  
ferromagnetism



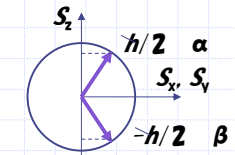
反強磁性: スピンが全部反平行  
antiferromagnetism



スピンハミルトニアン

$$\hat{H} = -\sum_{i,j} 2J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j - g \mu_B H \sum_i \vec{S}_i$$

相互作用      ゼーマン分裂



$S_i$  は  $(S_x, S_y, S_z)$  といったベクトルである (Heisenberg model)。  
しかし磁気異方性大きい (結晶場などによりスピンが常に  
一方向 ( $S_z$ ) を向いているとき) は  $S_z$  のみ考えることができる。  
(Ising model)

$S_i = 1/2, S_j = 1/2$  を入れると (相互作用)  $= -J/2$

$S_i = 1/2, S_j = -1/2$  を入れると (相互作用)  $= J/2$

エネルギー差  $J$

古い文献などでは (相互作用)  $= -\sum_{i,j} J_{ij} \vec{S}_i \cdot \vec{S}_j$  と定義していることがある  
ので注意。  $J$  の大きさが2倍になる。

## 分子場近似

スピンハミルトニアンで  $J$  の  $\Sigma$  だけ先に計算  
できるとする。



$$\hat{H} = \sum_i S_i \left( -\sum_j 2J_{ij} S_j - g \mu_B H \right) = -g \mu_B (H_{\text{eff}} + H) \sum_i S_i$$

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{g \mu_B} \sum_j 2J_{ij} \langle S_j \rangle$$

は周りのスピン  $S_j$  との相互作用を、  
 $S_j$  が  $i$  の位置につくる磁場 (有効磁場  
or 内部磁場) に置き換えたもの。

$S_j$  は本来場所によって刻一刻変化するが、平均値  $\langle S_j \rangle$  で置き換えて  
おけば、上のように簡単になる (分子場近似 or 平均場近似)。

キュリー常磁性のときと同様に統計分布を考えると

$$M = \frac{N \mu^2 H}{k_B T} \xrightarrow{H \rightarrow H_{\text{eff}} + H} M = \chi_0 (H_{\text{eff}} + H)$$

ところで  $M = N \mu_B \langle S \rangle$  だから、

$$H_{\text{eff}} = \frac{\sum_j 2J_{ij} \langle S_j \rangle}{N (g \mu_B)^2} M = a M$$

分子磁場係数

これを上の式に入れて

$$M = \chi_0 (a M + H)$$

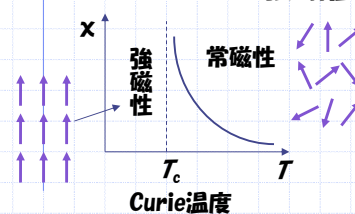
$$M \left( (1 - \chi_0 a) \right) = \chi_0 H \rightarrow \chi = \frac{M}{H} = \frac{\chi_0}{1 - \chi_0 a} = \frac{C}{T - \theta}$$

Curie-Weiss 則

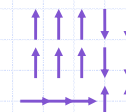
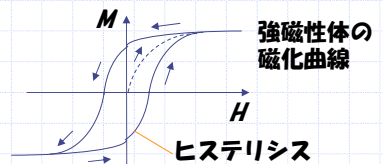
$$\theta = \frac{1}{k_B} \sum_j 2J_{ij} = \frac{2zJ}{k_B} \leftarrow \text{最近接の } J \text{ のみ考えて、配位数を } z \text{ とすると。}$$

Weiss 温度

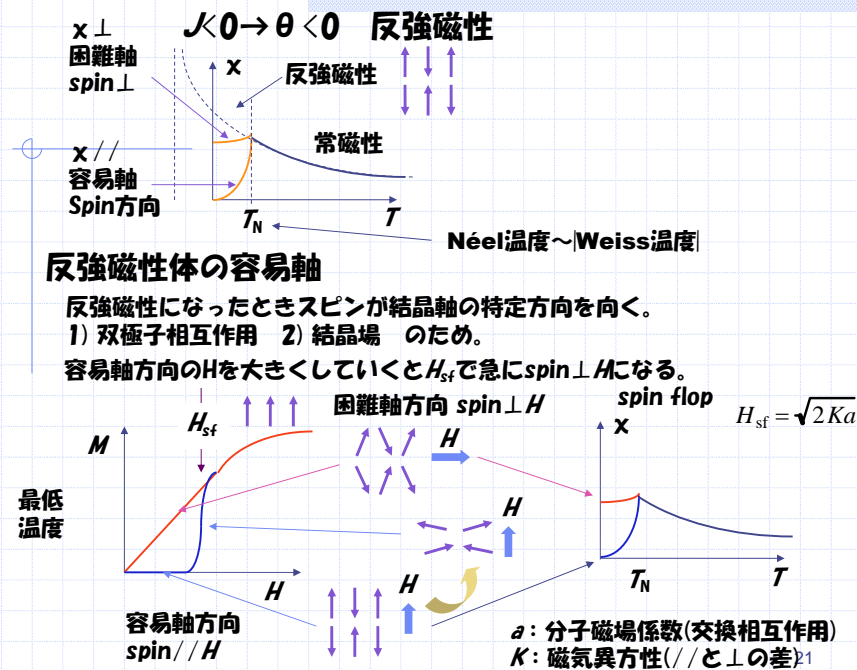
$J > 0 \rightarrow \theta > 0$  強磁性



$T \rightarrow T_c$  で  $\chi \rightarrow \infty$   
 $T < T_c$  では  $H=0$  でも  $M \neq 0$   
自発磁化  $\rightarrow$  強磁性  
 $T_c$  Fe 1043 K Ni 627 K

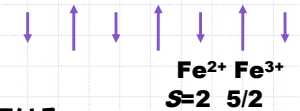


通常の強磁性体は磁区と呼ばれるドメインごとに勝手な  
方向を向いている。これを磁場をかけてそろえると、  
バルクの磁石になる。



## フェリ磁性 ferrimagnetism

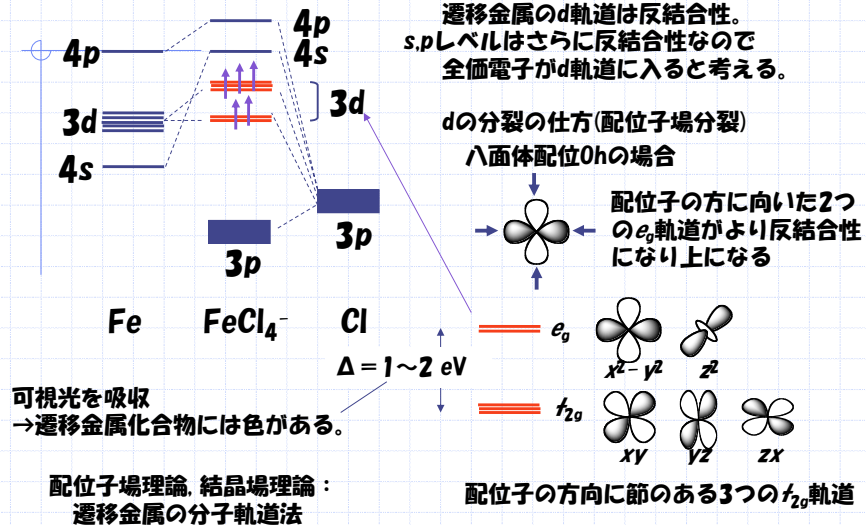
長さの異なるスピン(例えば異種金属)を交互に並べると、 $J < 0$ で交互に反平行でも全体として磁気モーメントが残る。  
 フェライト $Fe_3O_4$ の磁性  $Fe^{3+}$ と $Fe^{2+}$ が混じっている。  
 ほとんどの分子磁性体の原理。



22

## 遷移金属の磁性：配位子場理論

遷移金属化合物の分子軌道：配位子の軌道が結合性となるので遷移金属のd軌道は反結合性。  
 $s, p$ レベルはさらに反結合性なので全価電子がd軌道に入ると考える。

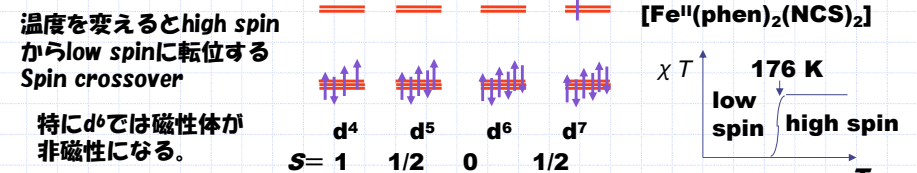


23

## 八面体配位0hの場合

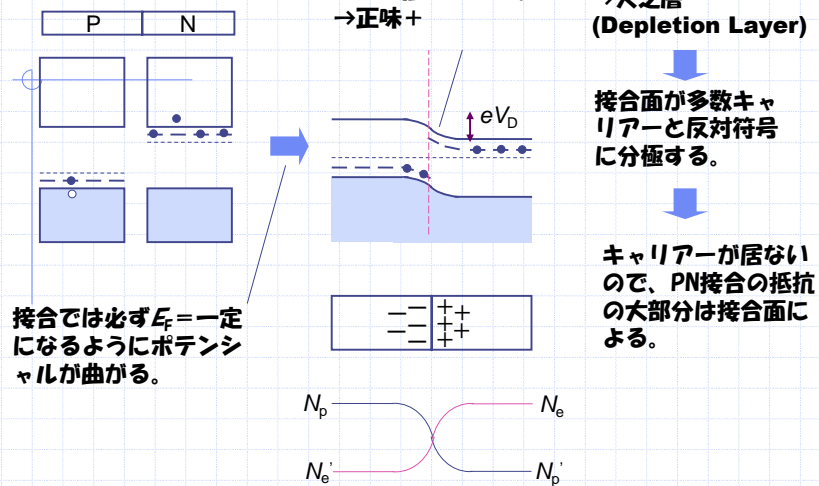
high spin									
$e_g$									
$t_{2g}$									
d <sup>1</sup>	d <sup>2</sup>	d <sup>3</sup>	d <sup>4</sup>	d <sup>5</sup>	d <sup>6</sup>	d <sup>7</sup>	d <sup>8</sup>	d <sup>9</sup>	d <sup>10</sup>
S= 1/2	1	3/2	2	5/2	2	3/2	1	1/2	0
Ti <sup>3+</sup>	Ti <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Fe <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Cu <sup>2+</sup>	Zn <sup>2+</sup>
V <sup>4+</sup>	V <sup>3+</sup>	Mn <sup>4+</sup>	Mn <sup>3+</sup>	Mn <sup>2+</sup>	Co <sup>3+</sup>	Ni <sup>3+</sup>			Cu <sup>+</sup>
			Ti <sup>0</sup>	V <sup>0</sup>	Cr <sup>0</sup>	Mn <sup>0</sup>	Fe <sup>0</sup>	Co <sup>0</sup>	Ni <sup>0</sup>
			4	5	6	7	8	9	10

d=4~7では結晶場がフント則より強いと下のようなlow spin状態となる。



24

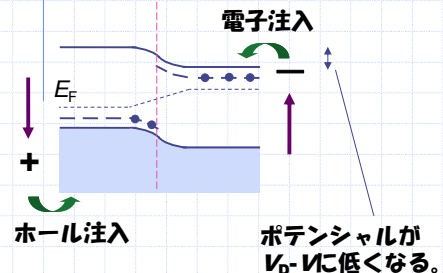
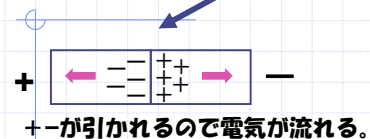
## PN接合



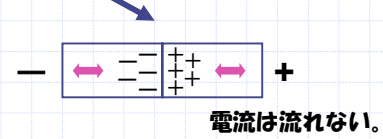
25



順方向バイアス

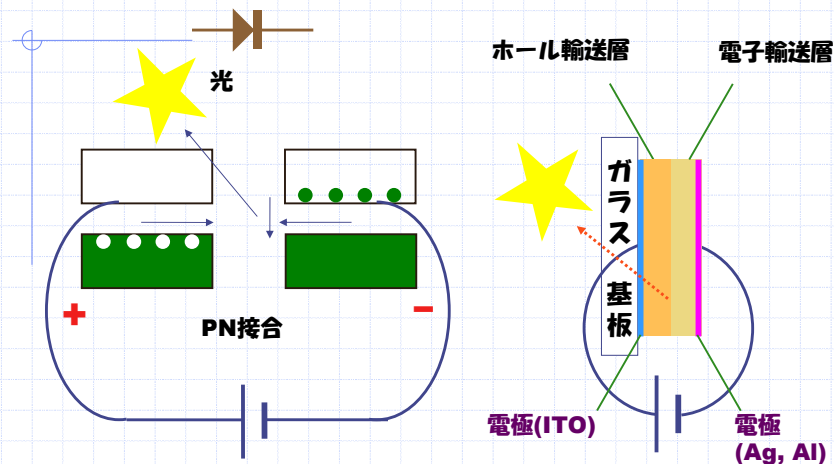


逆方向バイアス



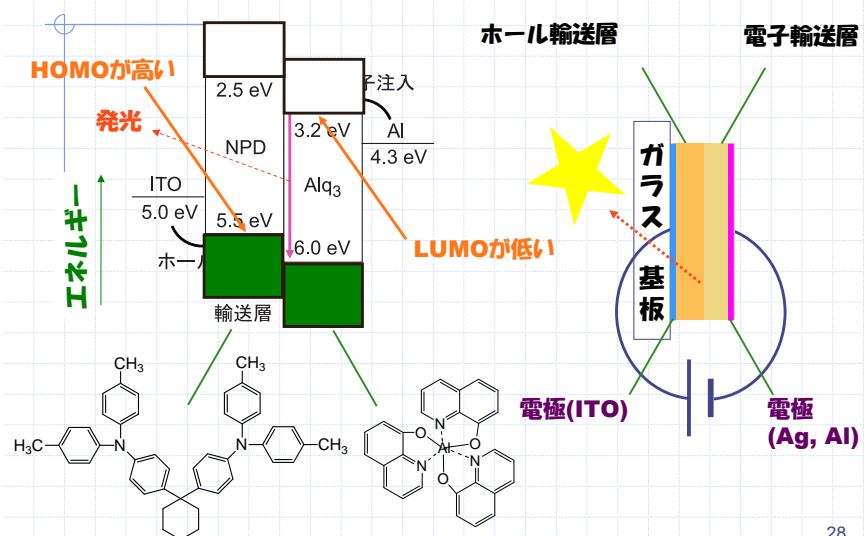
26

## 有機発光ダイオード Light Emitting Diode (LED) 有機EL (Electroluminescence)



27

## 有機発光ダイオード Light Emitting Diode (LED) 有機EL (Electroluminescence)



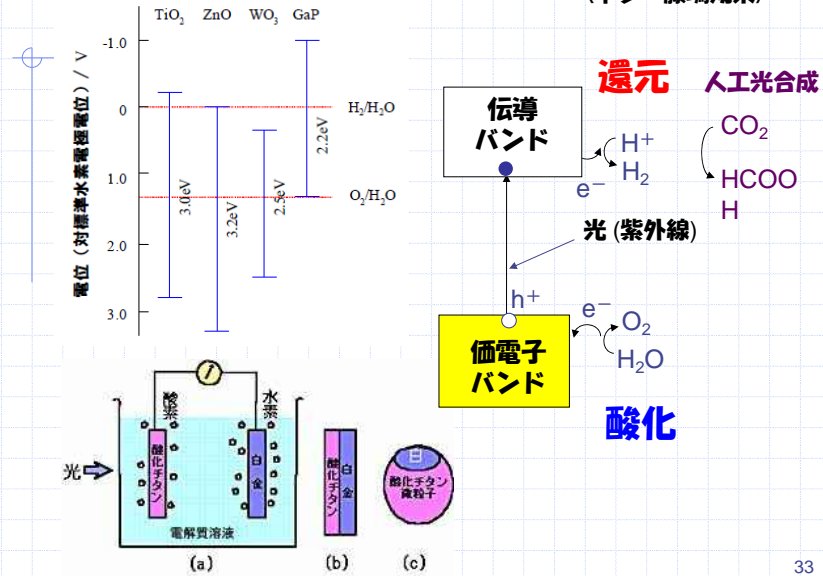
28





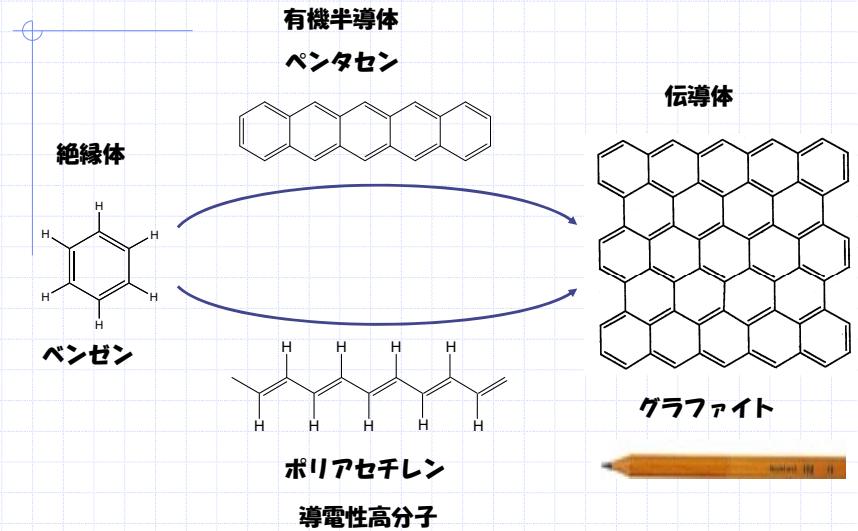
# 光触媒：TiO<sub>2</sub>に光を当てると水をH<sub>2</sub>とO<sub>2</sub>に分解

(本多・藤嶋効果)



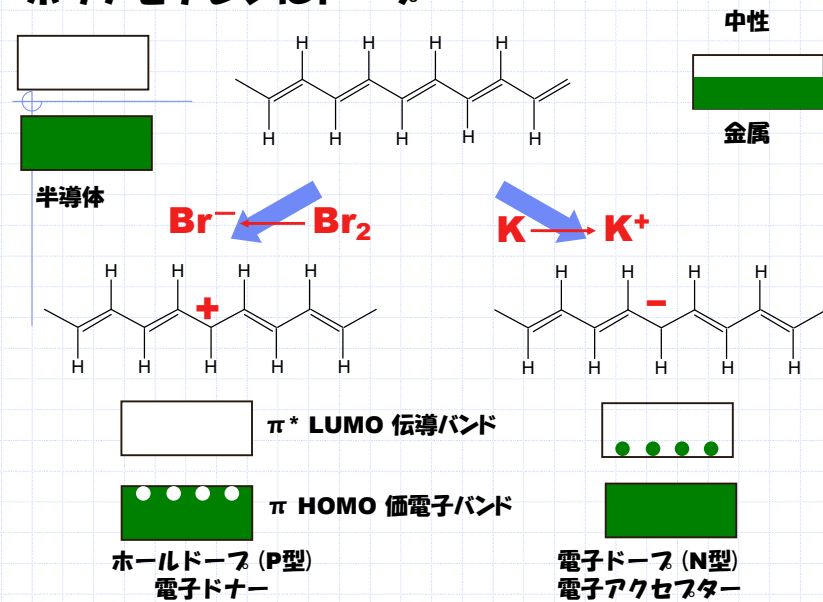
33

# どうしたら有機物が電気を流すのか？



34

# ポリアセチレンにドーフ



35

# 導電性高分子の発見！

2000年度ノーベル化学賞受賞三博士

▲ 左から白川英樹博士、ヒーガー博士、マクダイアミッド博士 (白川英樹博士提供)

▲ ポリアセチレンフィルム (白川和夫教授提供)

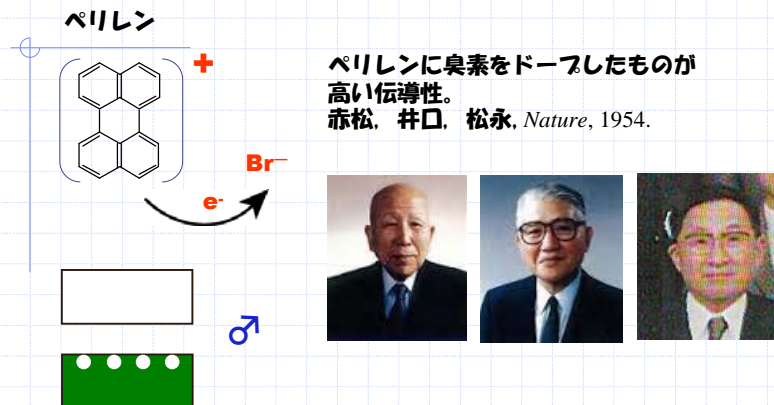
▲ ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンの導電性をプロットしたグラフ (白川英樹博士提供)

ポリアセチレンフィルム

ヨウ素をドーピングしたポリアセチレンフィルム

36

## 初めての電気を流す有機物：電荷移動錯体

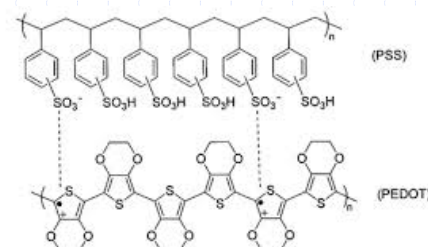


37

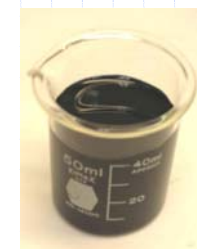
## ポリアセチレン → ポリチオフェン

### PEDOT:PSS

poly(ethylenedioxythiophene) : polystyrene sulphonate)



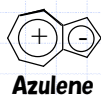
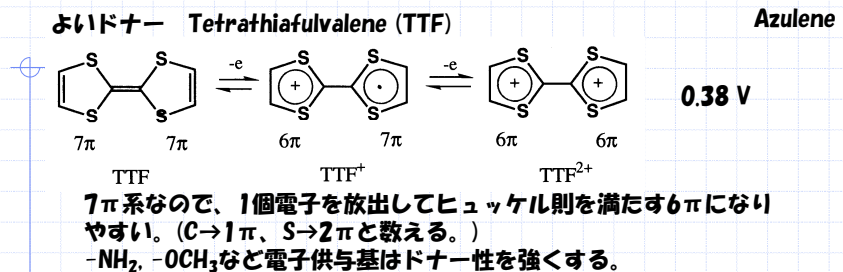
電気伝導度  $\sigma \sim 300 \text{ S/cm}$   
 $S = \Omega^{-1} \text{ ジーメンズ}$



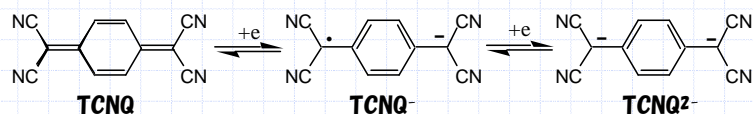
水溶液

38

## よいドナー、アクセプター



### よいアクセプター Tetracyanoquinodimethane (TCNQ)

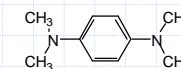
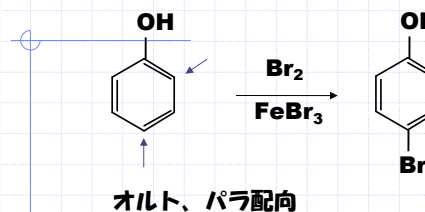


還元されるとキノイド構造が6 $\pi$ のベンゼン環に戻って安定化する。  
-は2つの電子吸引基の根元に出る。  
-CN, -NO<sub>2</sub>など電子吸引基はアクセプター性を強くする。

39

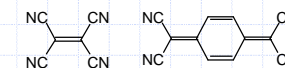
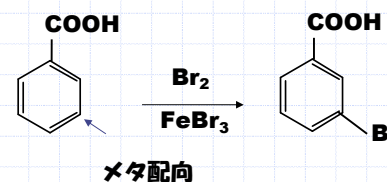
電子供与基：-OH、-OCH<sub>3</sub>、-NH<sub>2</sub>

電子供与体を安定化



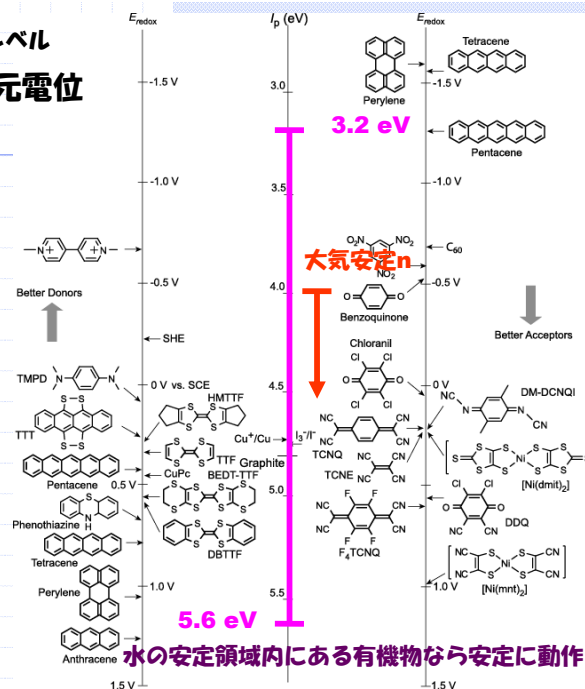
電子求引基：-NO<sub>2</sub>、-CN、ハロゲン、-COOH、-COOCH<sub>3</sub>、-CHO

電子受容体を安定化



40

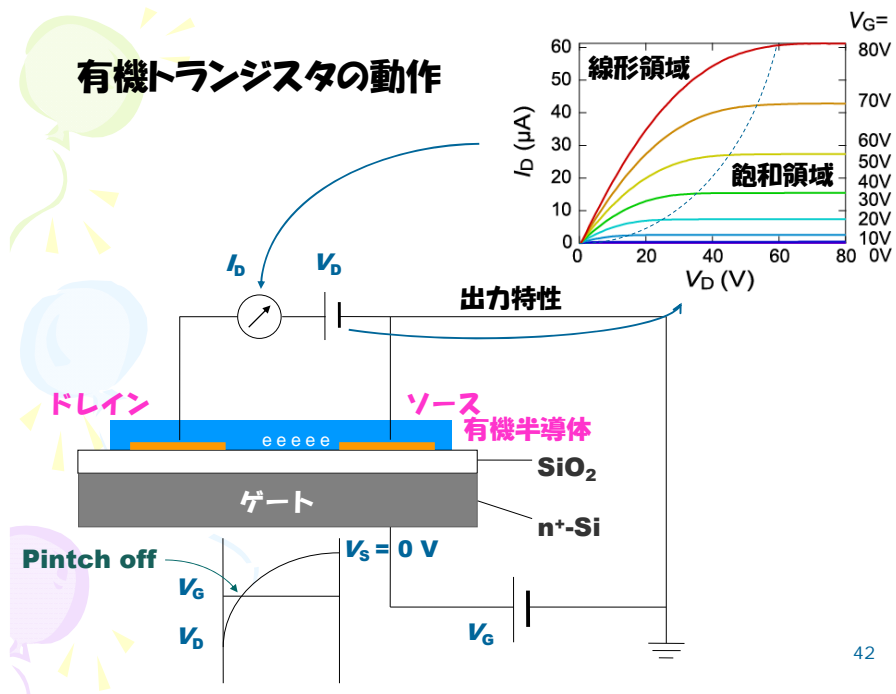
## エネルギーレベル 酸化還元電位



水の安定領域内にある有機物なら安定に動作

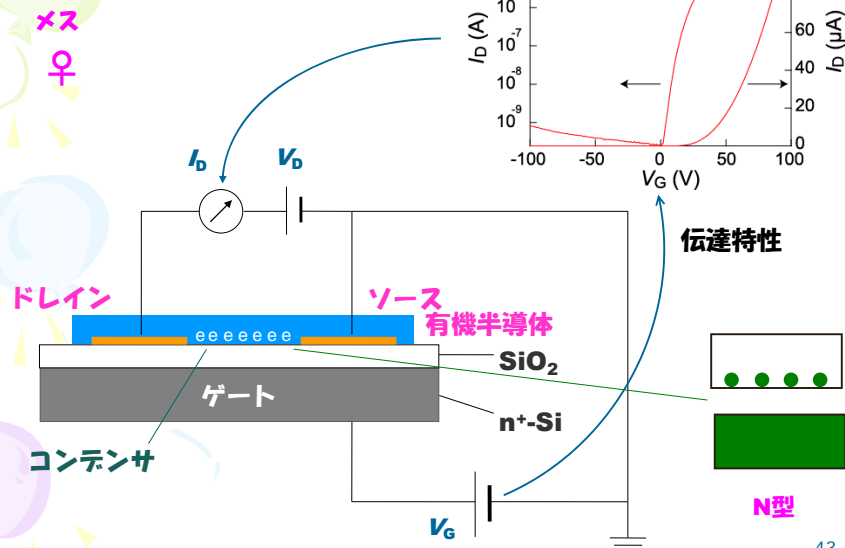
41

## 有機トランジスタの動作



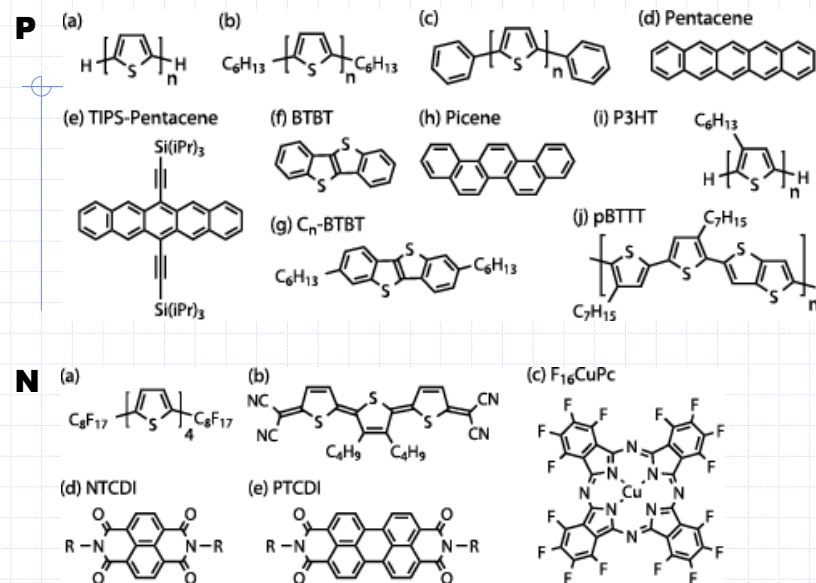
42

## 有機トランジスタの動作



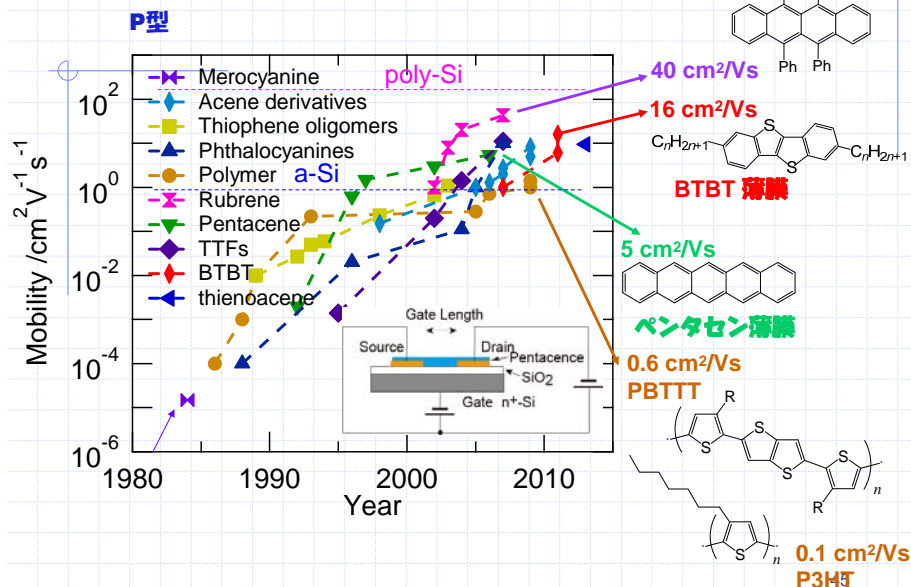
43

## 有機トランジスタ材料

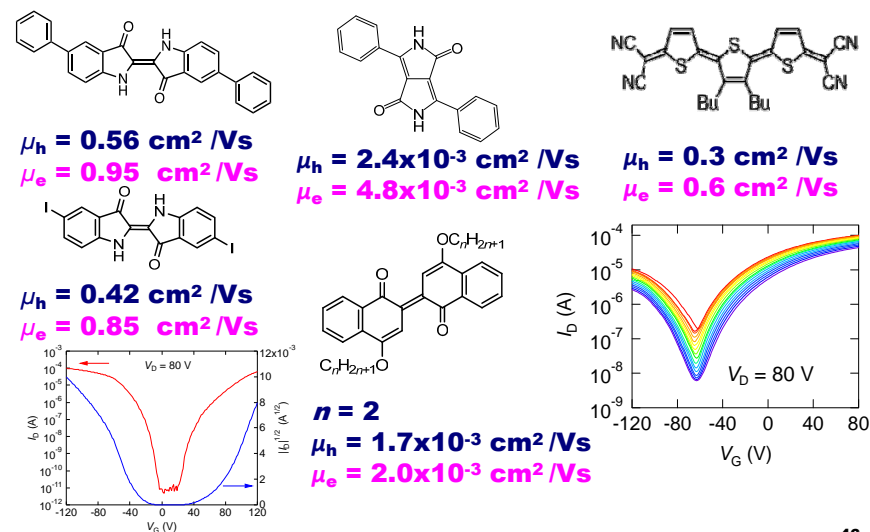


44

## 有機トランジスタの移動度向上の歴史

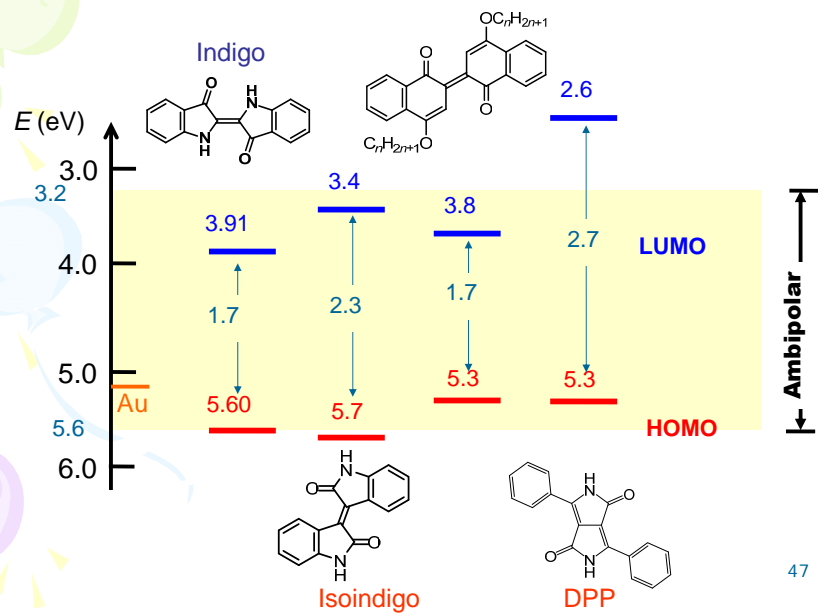


## アンバイポーラー有機半導体 (PにもNにもなる)



46

## HOMO/LUMO Levels



47

$$\text{電気伝導度 } \sigma = \frac{ne^2\tau}{m} = ne\mu \quad \text{移動度}$$

典型的な有機分子の体積 :  $400 \text{ \AA}^3 \rightarrow 2 \text{ 分子 } 1 \text{ 電子として } n = 1.25 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$

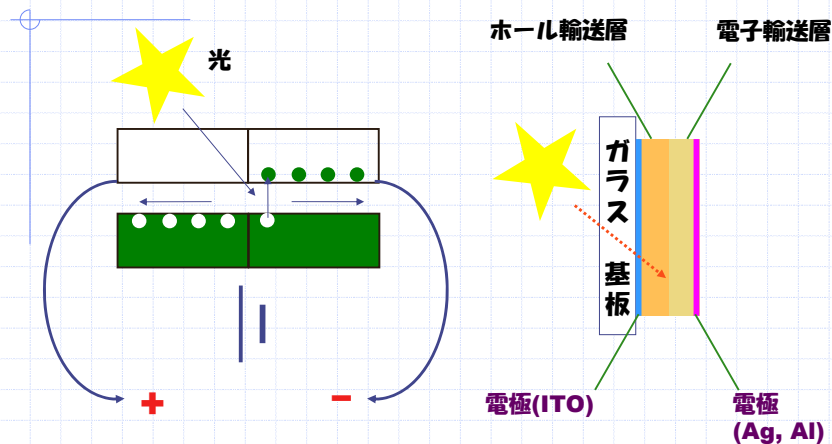
移動度  $1 \text{ cm}^2/\text{Vs} \rightarrow \sigma = 200 \text{ S/cm}$

48



有機薄膜太陽電池  
電気 ← 光

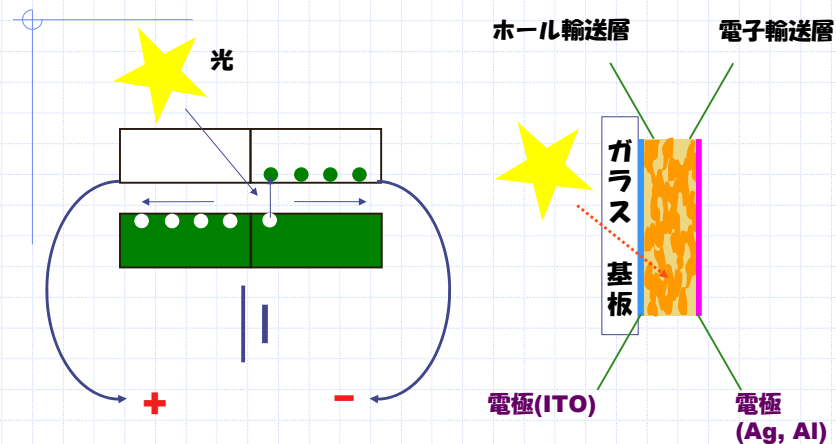
動作を反転



49

有機薄膜太陽電池  
電気 ← 光

動作を反転

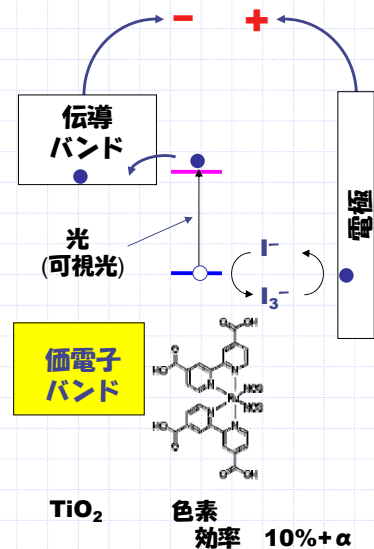
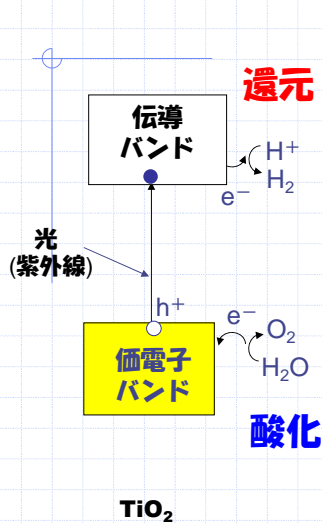


スクランブル → バルクヘテロジャンクション  
効率~10%

50

光触媒

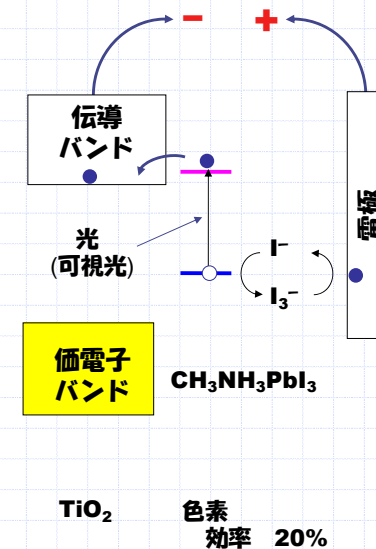
色素増感太陽電池



51

ペロフスカイト色素増感太陽電池

効率  
Si薄膜 15%  
Si単結晶 25%  
化合物半導体 >30%  
有機薄膜 10%  
色素増感 10%+α  
ペロフスカイト 20%



52