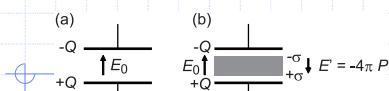


誘電体:コンデンサ



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むと

実際の電場 元の電場

$$E = E_0 - 4\pi P$$

$$\epsilon_0 E = D - P$$

$$q' = q - \sigma$$

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

$$D = \epsilon_0 E + P \text{ MKS}$$

$$D = \epsilon E \text{ 比誘電率}$$

$$D = \epsilon_0 \epsilon_r E \text{ とすると}$$

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むと C は ϵ 倍になる

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

→ 金属 (金属中の $E = 0$)

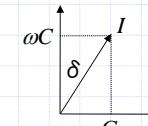
必ず $P > 0$ なので $\epsilon > 1$

1

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

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

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



$\epsilon(\omega)$ 依存性を求めるため、電荷の運動方程式

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

に $P = N \epsilon x = \epsilon_0 (\epsilon_r - 1) E$, $E = E e^{i\omega t}$ を入れると

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

ω_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

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

3

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

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

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

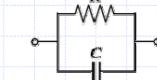
$$\nabla \times H = \frac{1}{c} \epsilon \frac{\partial E}{\partial t} + \frac{4\pi}{c} \sigma E = \frac{1}{c} \left(\epsilon + \frac{4\pi\sigma}{\omega} \right) \frac{\partial E}{\partial t}$$

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

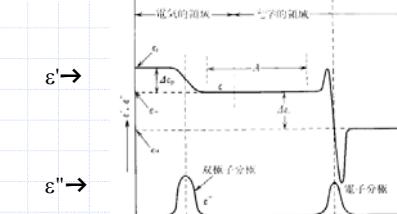
$$\epsilon^* = \epsilon + \frac{4\pi\sigma}{\omega}$$

したがって 複素誘電率の虚部は伝導度である

2



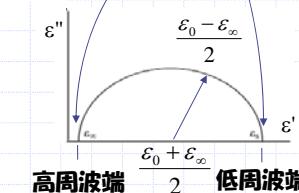
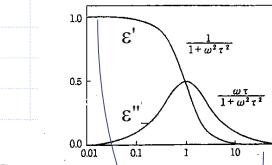
以上まとめると



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



高周波端 $\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{2}$ 低周波端

4

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

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

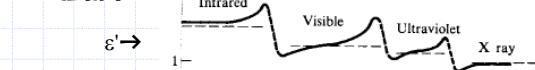
に $E = E_0 e^{i(qr-\omega t)}$ を入れて

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

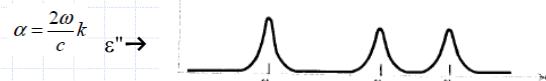
媒質中の光の速度 $v = \omega/q$ と屈折率 $n = c/v$ との関係を使い

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

屈折率

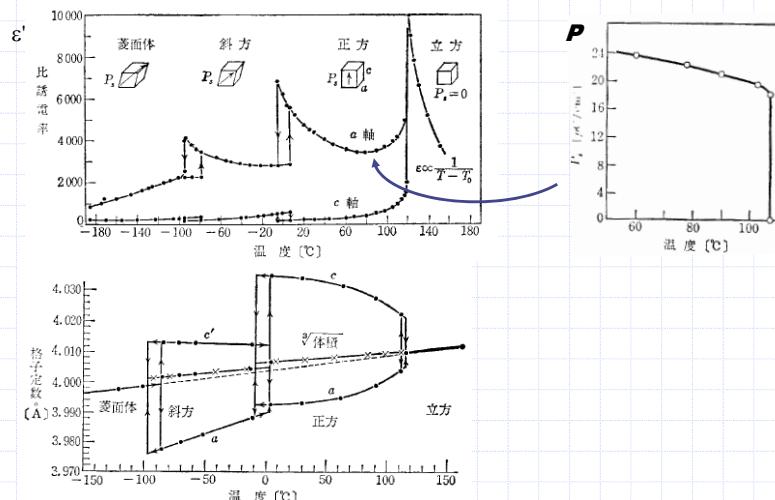


吸收係数



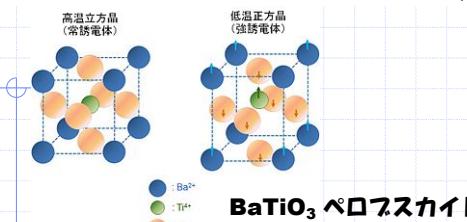
Fowler, Introduction to Modern Optics 5

BaTiO_3



7

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



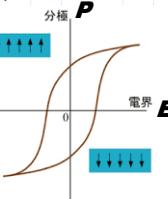
変位型

$T > T_c$
 BaTiO_3

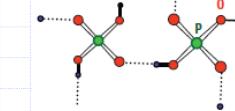
$T < T_c$
 KD_2PO_4

秩序無秩序型

$T > T_c$
 KD_2PO_4



反強誘電体



6

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)

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

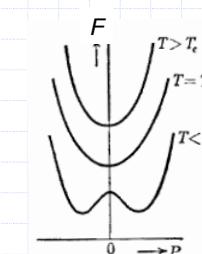
F が極小になる P は、 P で微分して $\partial F / \partial P = 2aP + 4bP^3 = 0$

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

$a = a_0(T - T_c)$ とすると

$T > T_c$ $P = 0$

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



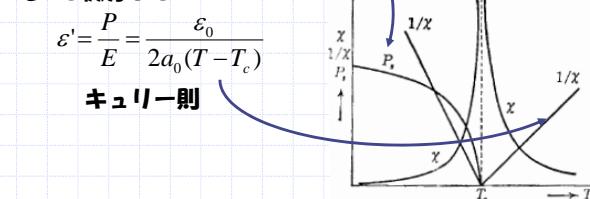
E をかけたときのエネルギー

$$F = aP^2 + bP^4 + \epsilon_0 PE$$

を P で微分して

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

キュリー則

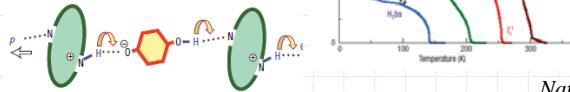
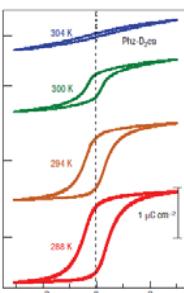
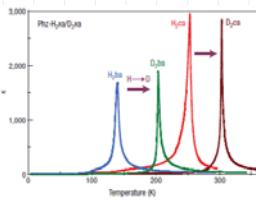
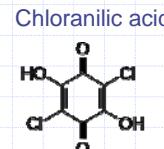
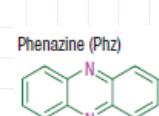
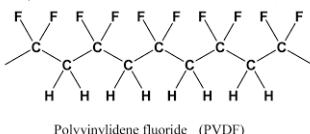


2次転位

8

有機強誘電体

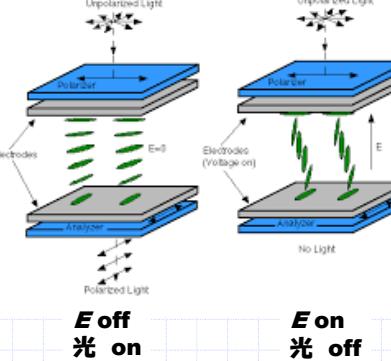
ポリフッ化ビニリデン PVDF (Polyvinylidene difluoride)



Nature Mater. 7, 357 (2008).

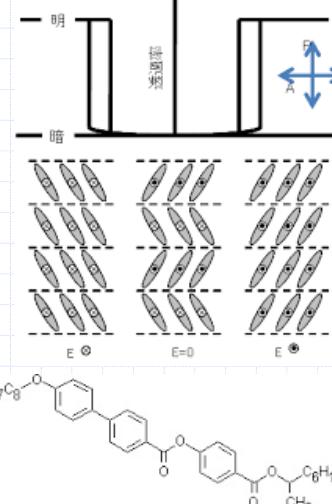
9

液晶ディスプレー Twisted Nematic



棒状分子の ϵ 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

反強誘電性液晶



10

金属の光学的性質 (プラスモン)

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

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

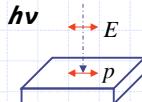
$$-i\omega p(\omega) = -eE(\omega) - \frac{p(\omega)}{\tau}$$

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

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

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

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



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

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

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

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 $\omega\tau >> 1$ のので実部は

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

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

光はなかに入らないで全反射：金属光沢
 ω_p 通常の金属：紫外

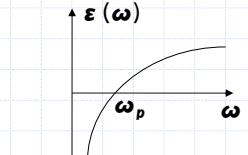
$$\omega > \omega_p \quad \varepsilon > 0 \quad k = 0$$

$$\rightarrow \text{吸収係数} \quad \alpha = \frac{2\omega}{c} k \rightarrow 0$$

→ 金属も紫外線に対しては透明

プラスマ振動数

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



11

12

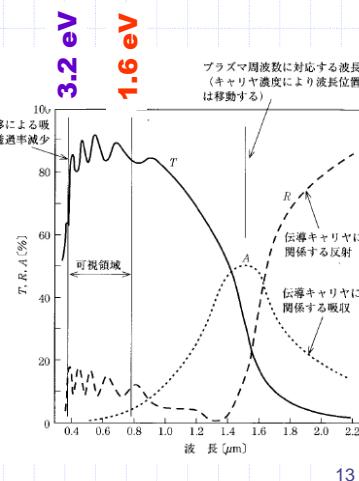
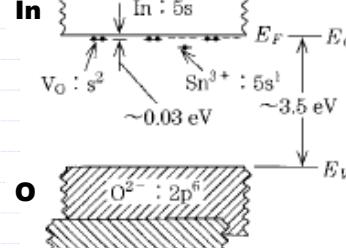
透明導電体

ワイドギャップ半導体にドープ



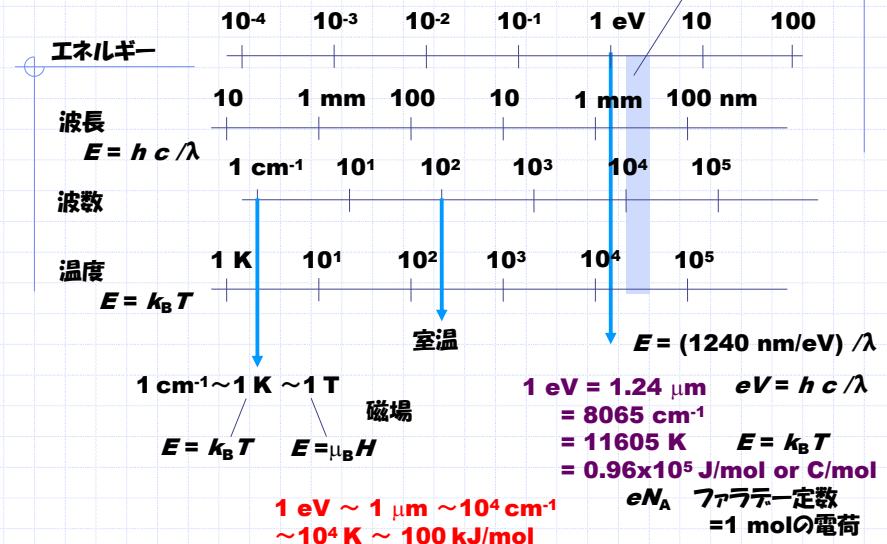
液晶ディスプレー
LEDディスプレー
太陽電池

ITO In₂O₃ In³⁺ (+Sn⁴⁺)



13

エネルギーの換算



14

透明導電体の種類

In₂O₃ 数%Snドープ → ITO (Indium tin oxide)

In (3+) → Sn (4+) 電子ドープ cf. Si(4+) → As(5+)

酸素欠損 → 電気的中性条件より一部In⁰ → 電子ドープ

酸化物ではほとんどが電子ドープ

マグネットロンスパッタリングにより成膜

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

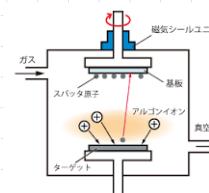
SnO₂ ルチル構造、酸素欠陥

ZnO ウルツ鉱型構造、酸素欠陥

Ti_{1-x}Nb_xO₂ ルチル構造

SrTiO₃ ペロブスカイト構造、酸素欠陥

12CaO·7Al₂O₃ 一部還元 電子ドープ(エレクトロライド)



15

誘電体: コンデンサ

$$(a) \begin{array}{c} -Q \\ +Q \end{array} \quad (b) \begin{array}{c} -Q \\ E_0 \\ +Q \end{array}$$

$$E = E_0 - 4\pi P$$

$$\rightarrow D = E + 4\pi P = \epsilon E \quad \text{常に } P > 0$$

$$\text{Si } \epsilon = 11.9 \rightarrow \infty \quad E = 0 \quad \text{金属実際かかっている } D \text{ は } D \approx 1/11.9$$

(a) 誘電体

$$\begin{array}{c} \text{外場 } D \\ \uparrow \\ \text{実際の電場 } E \\ \downarrow \\ \text{分極 } P \end{array}$$

$$\begin{aligned} D &= E + 4\pi P \\ D &= \epsilon_0 E + P \end{aligned}$$

磁性体

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M \\ &= \chi H \end{aligned}$$

弱い 強い
常磁性 強磁性
反磁性 超伝導

$M > 0$ H を増加させる
 $M < 0$ H を打ち消す

P と M は逆符号
通常 $\chi \sim 10^{-4}$
実際かかっている $B \sim H$

(b) 磁性体

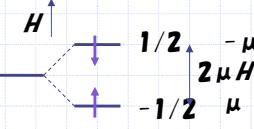
$$\begin{array}{c} \text{外場 } H \\ \uparrow \\ \text{実際の磁場 } B \\ \downarrow \\ \text{磁化 } M \end{array}$$

$$\begin{aligned} B &= H + 4\pi M && \text{cgs} \\ B &= \mu_0 H + M && \text{MKS} \end{aligned}$$

16

キュリー常磁性

不对電子スピンによる磁気モーメント
 $\mu = \gamma h S = -g \mu_B S$



磁場Hをかけるとエネルギーがゼーマン分裂
 $E = -g \mu_B H S = -\mu H$

$S=1/2$ とするとき2つに分裂。熱平衡で

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

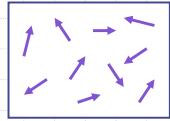
より

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

$$\chi = \frac{M}{H} = \frac{N \mu^2}{k_B T} = \frac{C}{T} \quad \text{キュリー定数}$$

$S=1/2$ 以外のときは $C = \frac{NS(S+1)g^2 \mu_B^2}{3k_B}$

常磁性物質の χ 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う。
 低温ほどそろいやすい。



分子場近似

スピンハミルトニアンで j の Σ だけ先に計算できるとする。

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

$$H_{\text{eff}} = \frac{1}{g \mu_B} \sum_j 2J_{ij} \langle S_j \rangle \quad \text{は周囲のスピン } S_j \text{との相互作用を、 } S_j \text{ が } i \text{ の位置につくる磁場(有効磁場 or 内部磁場)に置き換えたもの。}$$



S_j は本来場所によって刻一刻変化するが、平均値 $\langle S_j \rangle$ で置き換えてよければ、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

$$M = \frac{N \mu^2 H}{k_B T} \xrightarrow{H \rightarrow H_{\text{eff}} + H} M = x_0 (H_{\text{eff}} + H)$$

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

分子磁場係数

$$\sum_j 2J_{ij} \langle S_j \rangle$$

これを上の式に入れて

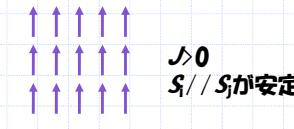
$$H_{\text{eff}} = \frac{j}{N(g \mu_B)^2} M = aM$$

$$M = x_0 (aM + H)$$

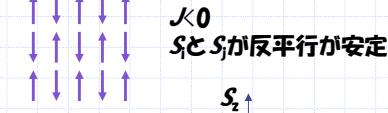
$$M \left[(1 - x_0 a) \right] = x_0 H \rightarrow \chi = \frac{M}{H} = \frac{x_0}{1 - x_0 a} = \frac{C}{T - \theta} \quad \text{Curie-Weiss則}$$

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

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

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)。
 しかし磁気異方性が大きい(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)

$$\begin{aligned} S_i = 1/2, S_j = 1/2 &\text{を入れると(相互作用)} = -J/2 \\ S_i = 1/2, S_j = -1/2 &\text{を入れると(相互作用)} = J/2 \end{aligned}$$

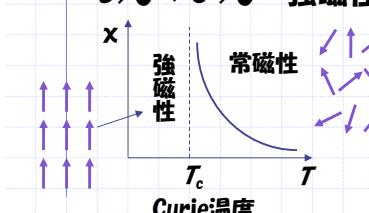
] エネルギー差 J

古い文献などでは(相互作用) = $-\sum_{i,j} J_{ij} \bar{S}_i \bar{S}_j$ 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。

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

Weiss温度

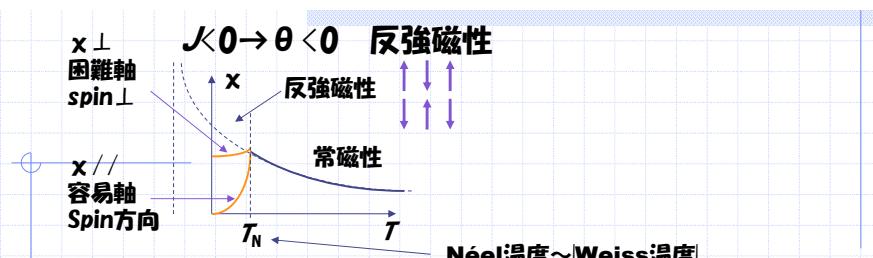
$J > 0 \rightarrow \theta > 0$ 強磁性



$T \rightarrow T_c$ で $x \rightarrow \infty$
 $T < T_c$ では $H=0$ でも $M \neq 0$
 自発磁化 → 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。

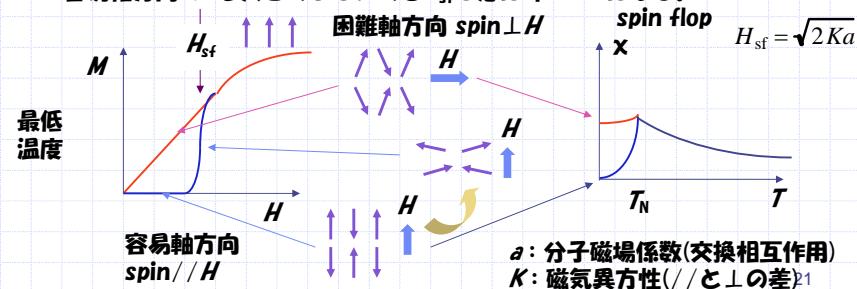


反強磁性体の容易軸

反強磁性になったときスピンが結晶軸の特定方向を向く。

- 1) 双極子相互作用
- 2) 結晶場 のため。

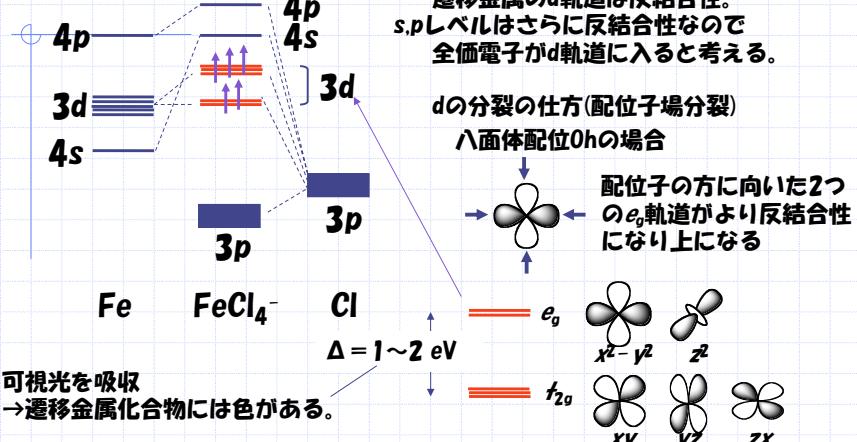
容易軸方向のHを大きくしていくと H_{sf} で急に $\text{spin} \perp H$ になる。



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。



配位子場理論、結晶場理論：
遷移金属の分子軌道法

23

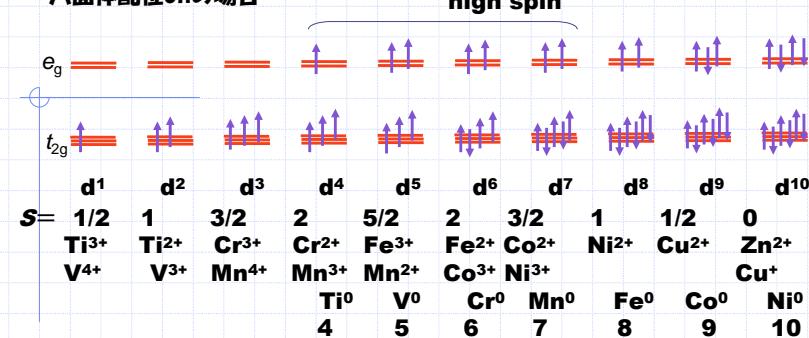
フェリ磁性 ferrimagnetism

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。

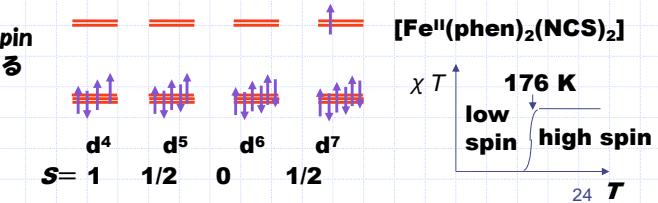


八面体配位 $0h$ の場合



$d=4 \sim 7$ 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。

温度を変えるとhigh spin
からlow spinに転位する
Spin crossover

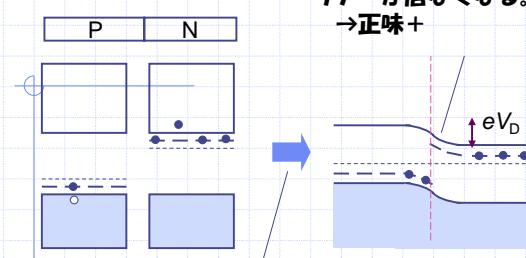


特に d^6 では磁性体が
非磁性になる。

$S = 1 \quad 1/2 \quad 0 \quad 1/2$

24

PN接合



接合では必ず E_F =一定になるようにポテンシャルが曲がる。



25

P N

順方向バイアス

逆方向バイアス

+ - が引かれるので電気が流れる。

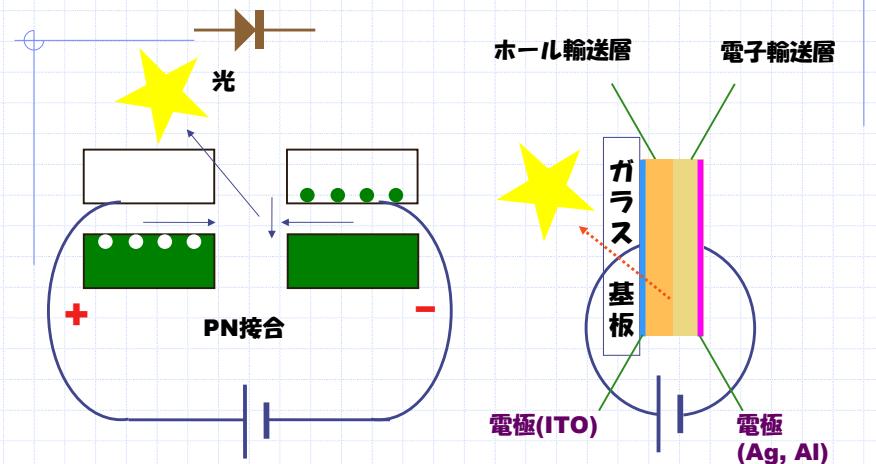
電流は流れない。

電子注入

ホール注入

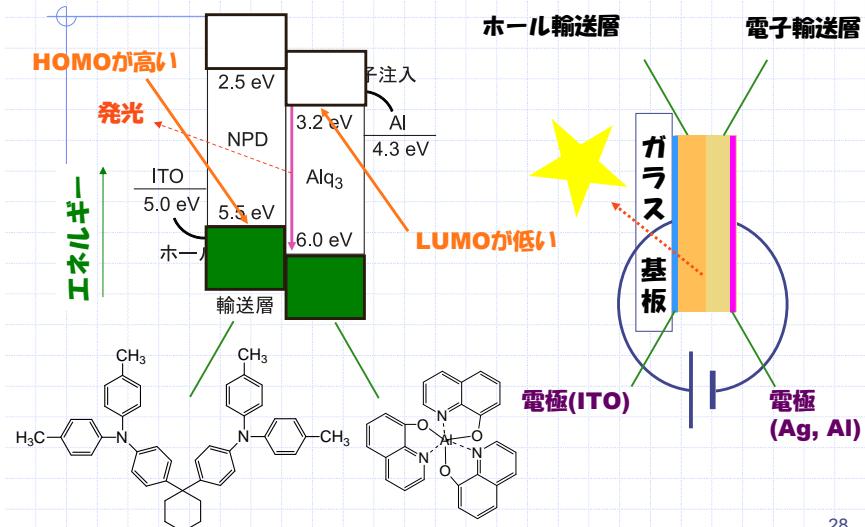
ポテンシャルが
 $V_D - V$ に低くなる。

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



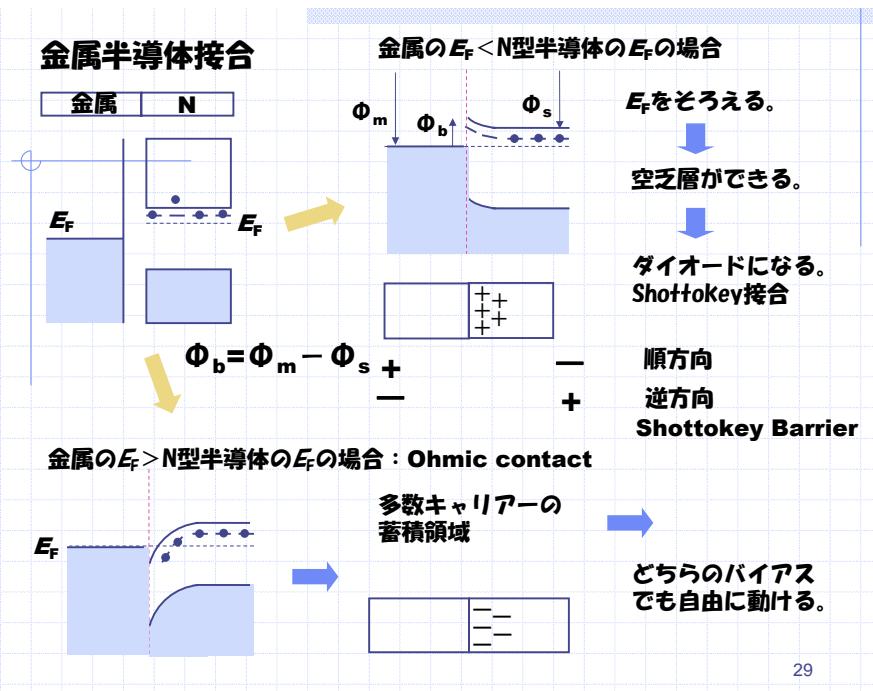
27

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



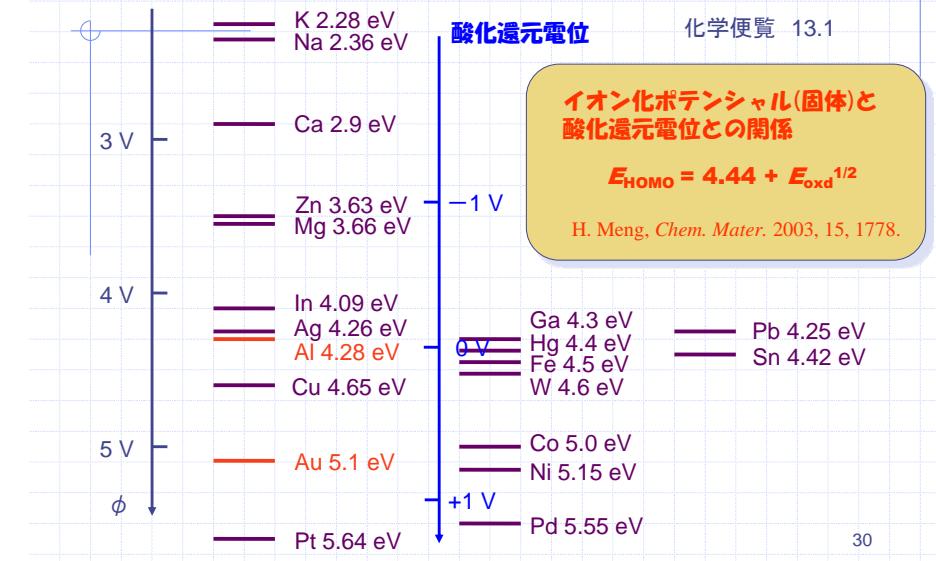
28

金属半導体接合

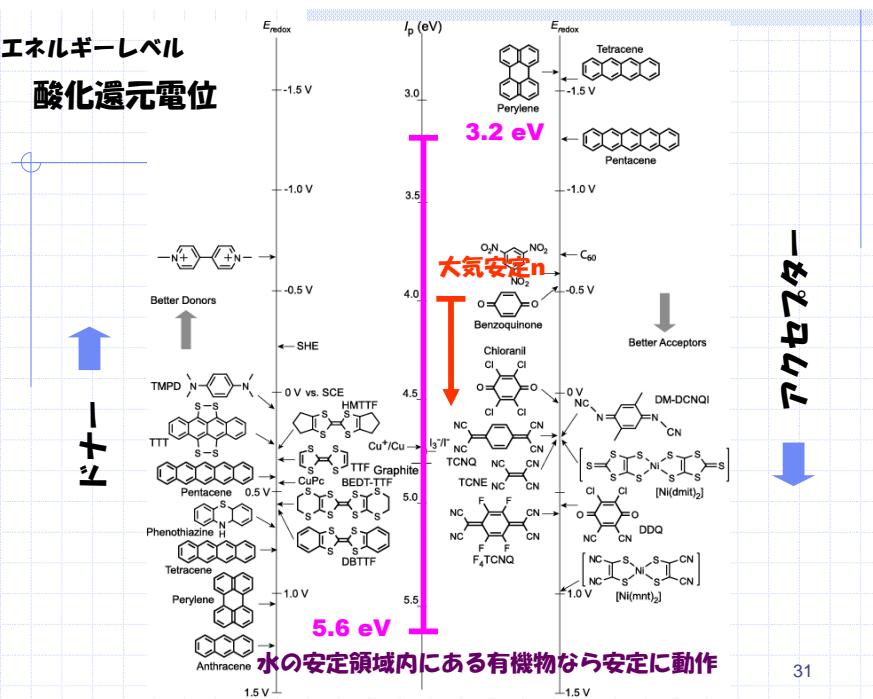


金属の仕事関数 (work function)

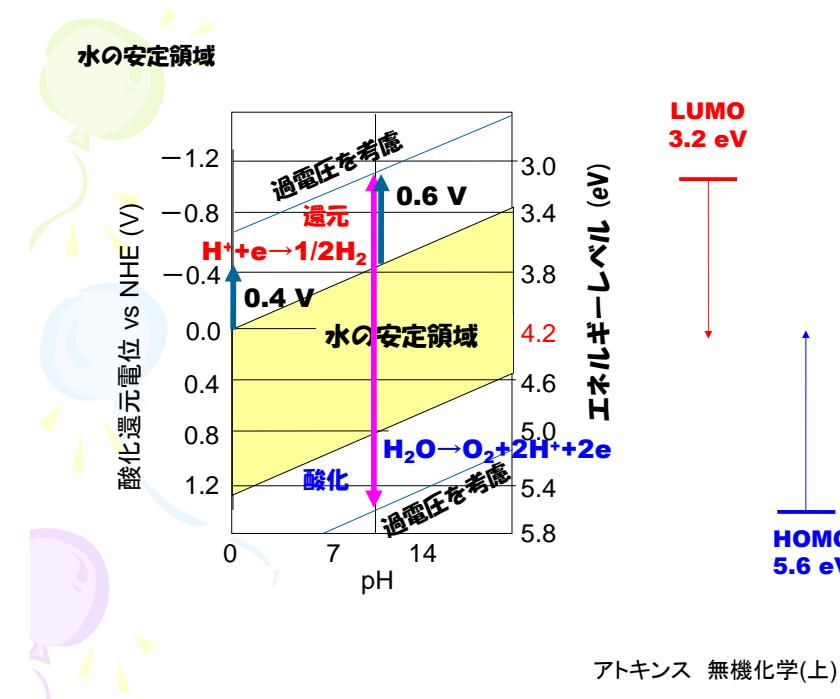
E_F の位置、半導体のイオン化ポテンシャルに相当



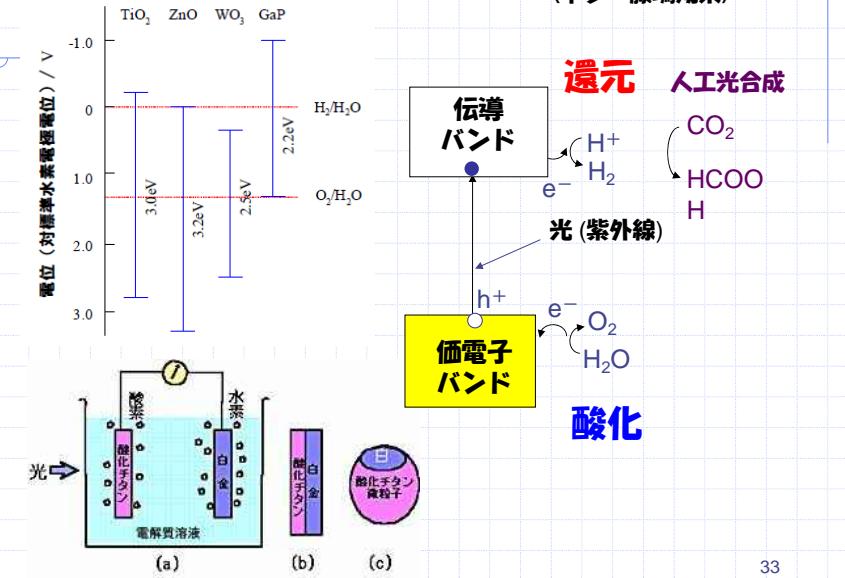
エネルギーレベル 酸化還元電位



水の安定領域

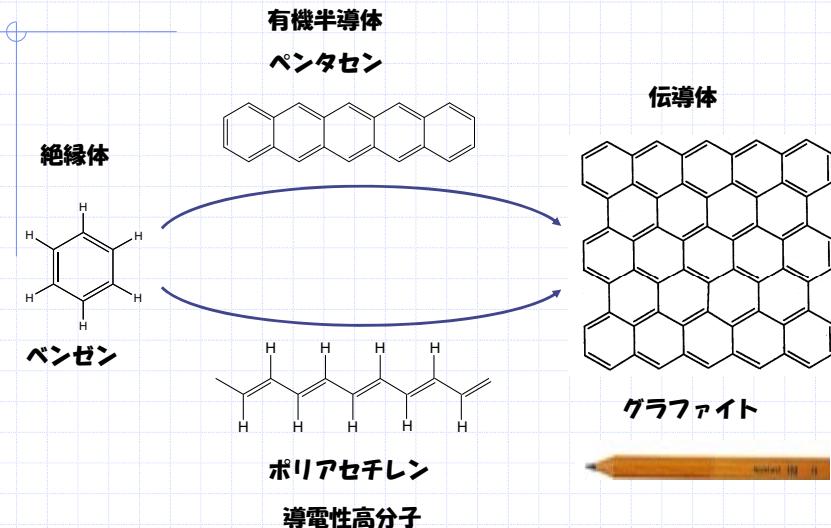


光触媒: TiO_2 に光を当てると水を H_2 と O_2 に分解 (本多・藤嶋効果)



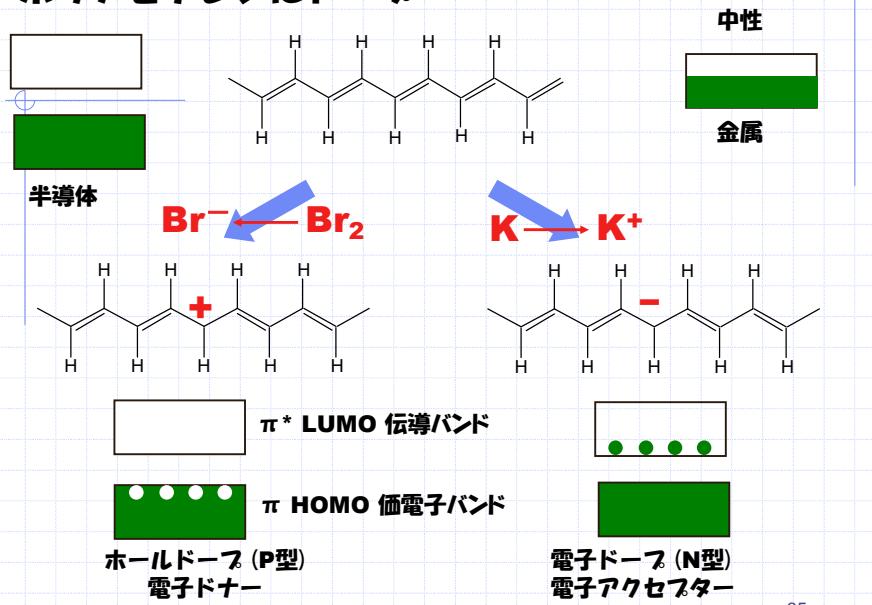
33

どうしたら有機物が電気を流すのか?



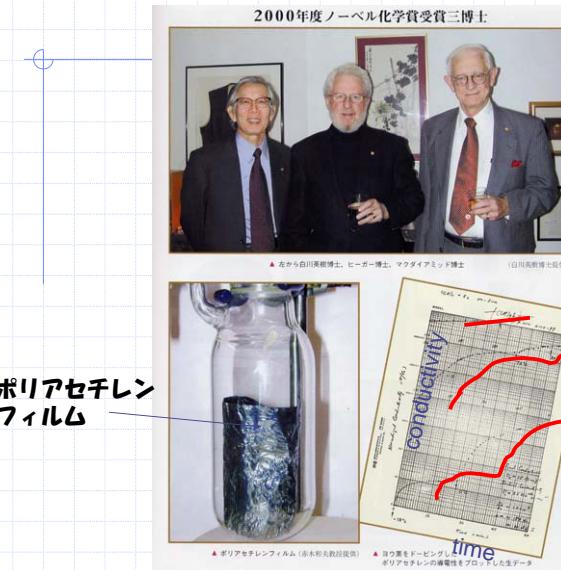
34

ポリアセチレンにドーピング

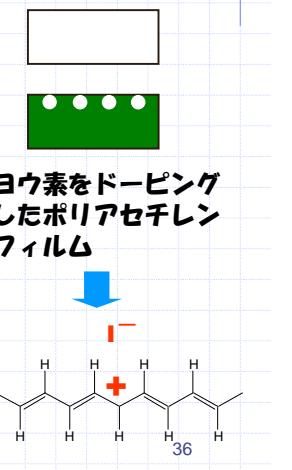


35

導電性高分子の発見!

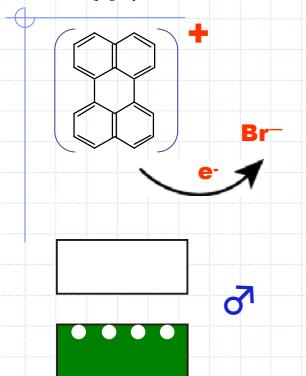


白川英樹
A. J. Heeger
A. G. MacDiarmid
1974~1977



初めての電気を流す有機物：電荷移動錯体

ペリレン



ペリレンに臭素をドープしたものが
高い伝導性。
赤松、井口、松永, *Nature*, 1954.

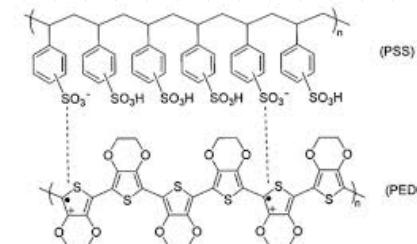


37

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 $\sigma \sim 300 \text{ S/cm}$
 $S = \Omega^{-1} \text{ ジーメンス}$

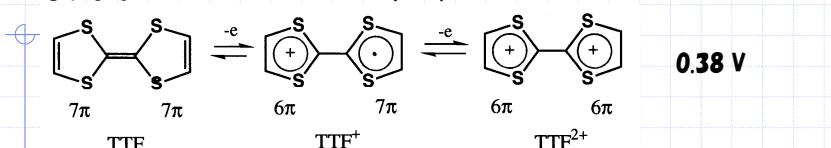


水溶液

38

よいドナー、アクセプター

よいドナー Tetrathiafulvalene (TTF)



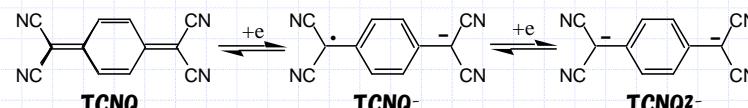
7π系なので、1個電子を放出してヒュッケル則を満たす6πになりやすい。(C→1π、S→2πと数える。)

-NH₂、-OCH₃など電子供与基はドナー性を強くする。



0.38 V

よいアクセプター Tetracyanoquionodimethane (TCNQ)



還元されるとキノイド構造が6πのベンゼン環に戻って安定化する。

-CN、-NO₂など電子吸引基はアクセプター性を強くする。

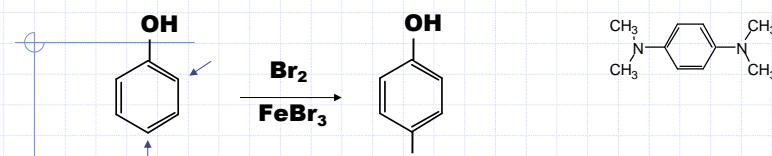
-CN、-NO₂など電子吸引基はアクセプター性を強くする。

39

電子供与基 : -OH、-OCH₃、-NH₂

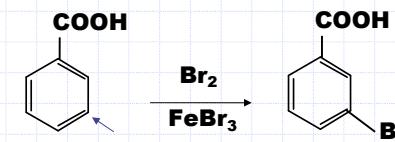


電子供与体を安定化



オルト、パラ配向

電子求引基 : -NO₂、-CN、ハロゲン、-COOH、-COOCH₃、-CHO

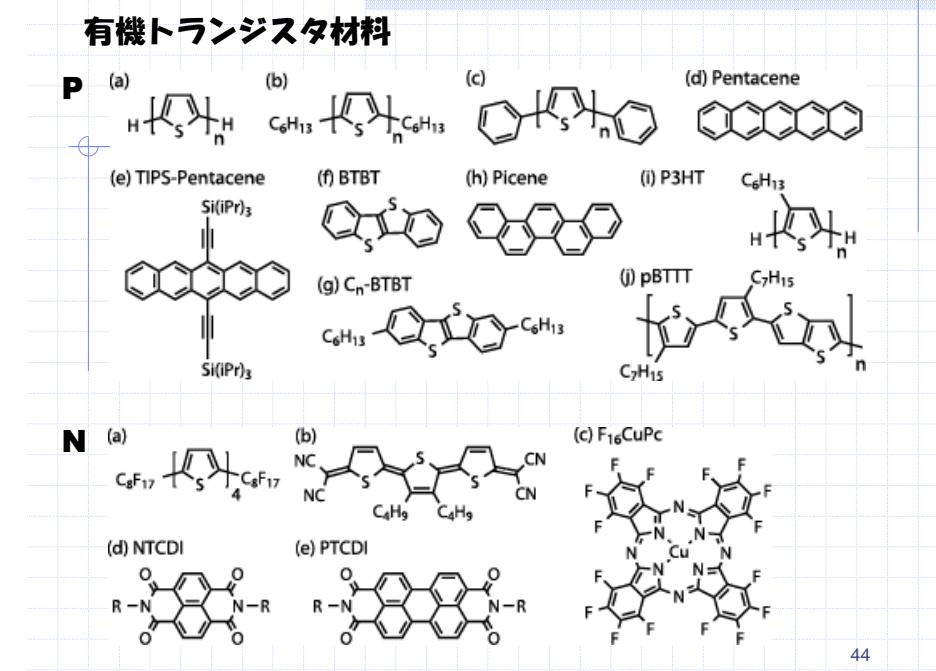
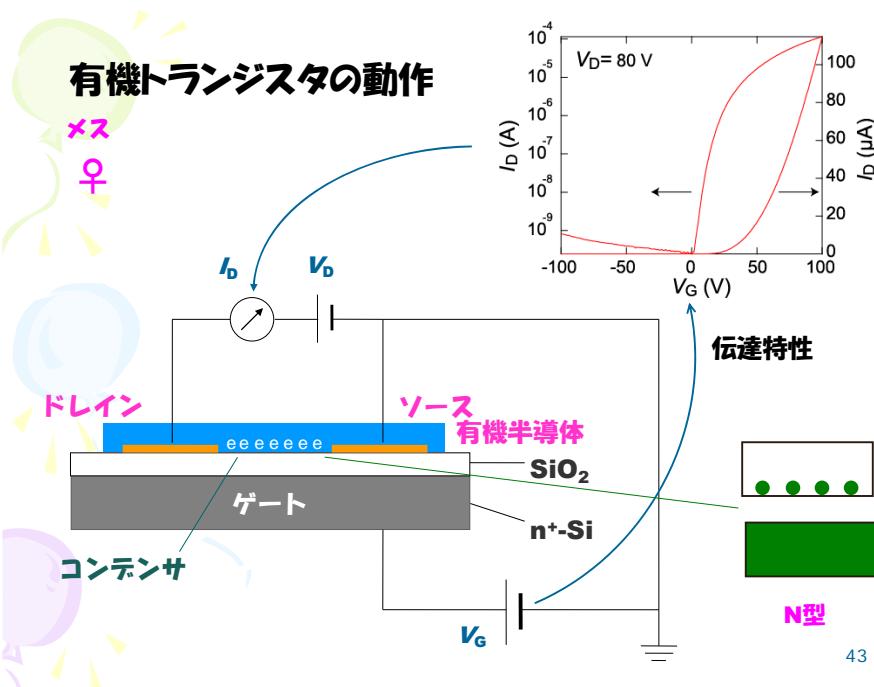
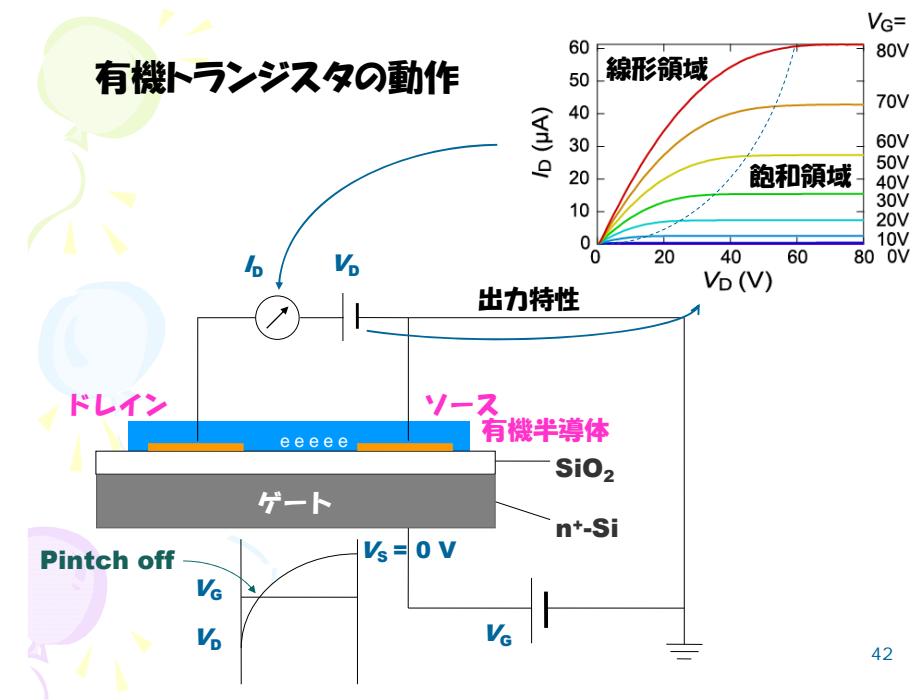
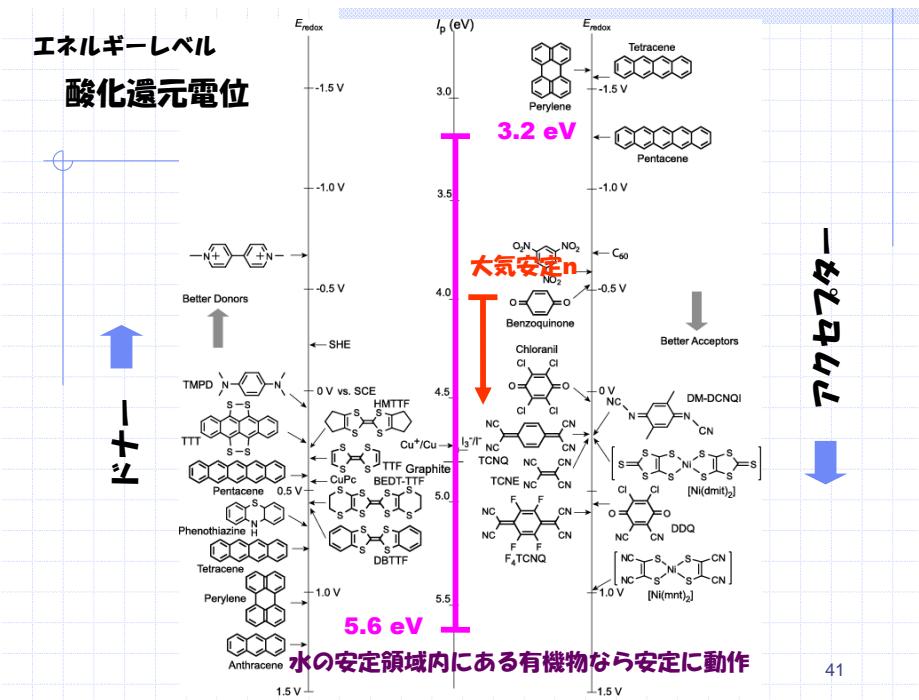


メタ配向



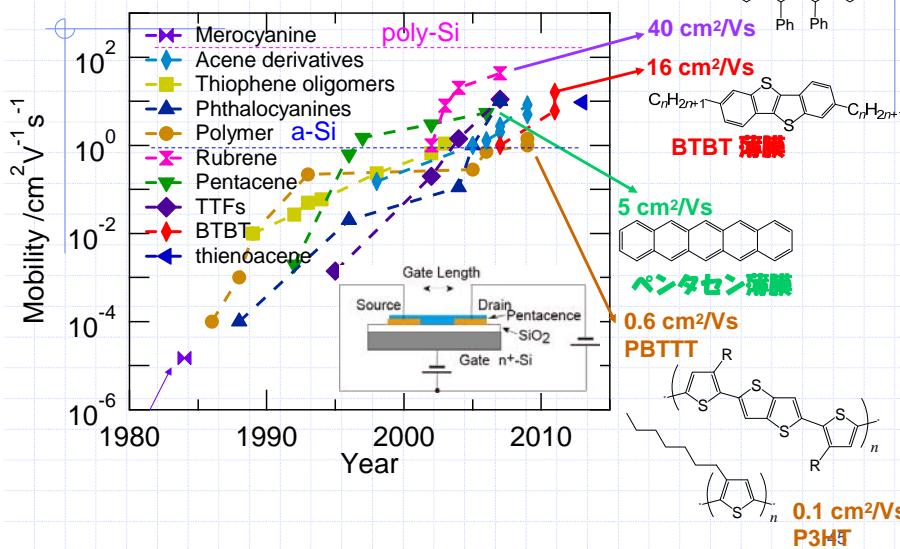
電子受容体を安定化

40

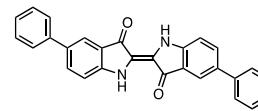


有機トランジスタの移動度向上の歴史

P型

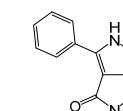


アンバイポーラー有機半導体 (PにもNにもなる)



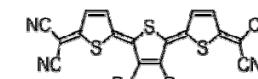
$$\mu_h = 0.56 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$\mu_e = 0.95 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$



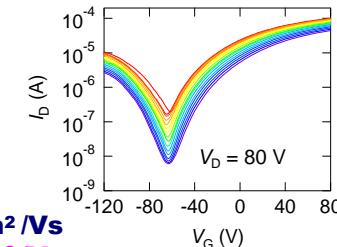
$$\mu_h = 2.4 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$\mu_e = 4.8 \times 10^{-3} \text{ cm}^2/\text{Vs}$$



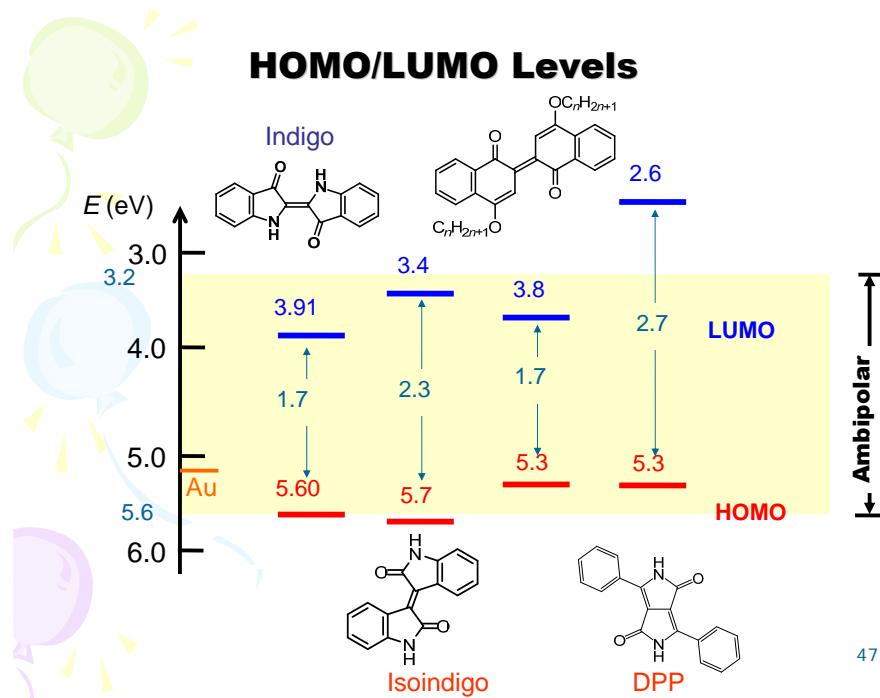
$$\mu_h = 0.3 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$

$$\mu_e = 0.6 \text{ cm}^2/\text{Vs}$$



46

HOMO/LUMO Levels



47

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

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

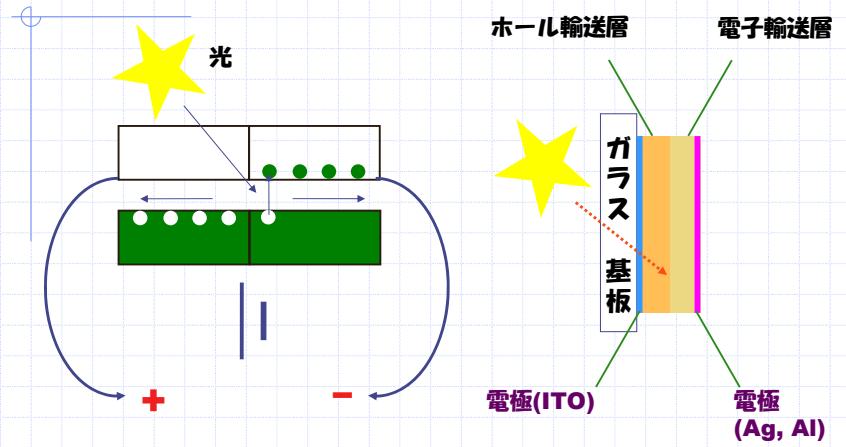
移動度 $1 \text{ cm}^2/\text{Vs} \rightarrow \sigma = 200 \text{ S/cm}$



48

有機薄膜太陽電池
電気 ← 光

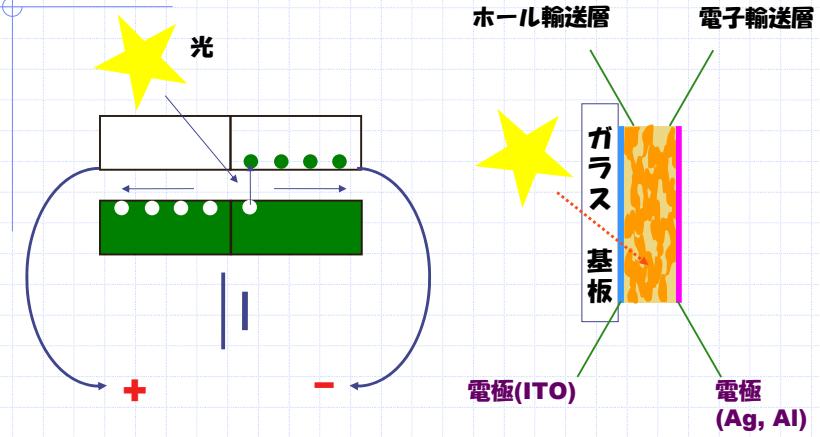
動作を反転



49

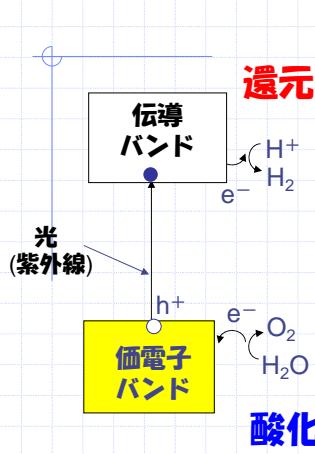
有機薄膜太陽電池
電気 ← 光

動作を反転

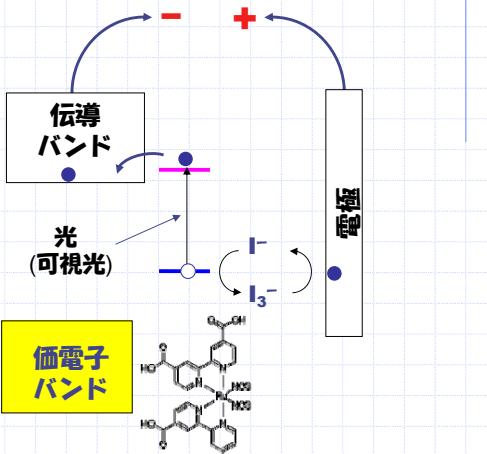


スクランブル → バルクヘテロジャンクション
効率～10% 50

光触媒



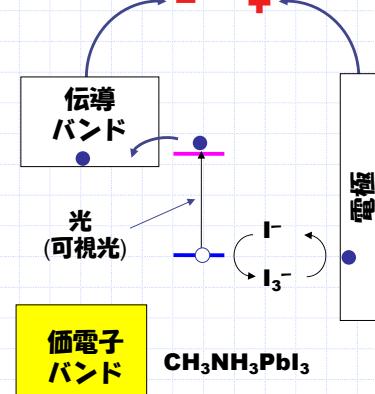
色素増感太陽電池



51

ペロフスキ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
ペロフスキイト 20%



52