第１章　誘電体と誘電率

1.1　誘電体

物質を電気伝導率の大きさ、あるいは自由電荷の数で分類すると、金属、半導体、絶縁体の３つになる。このうち内部に自由電荷がない物質、あるいは電気伝導率が非常に低い物質を絶縁体と呼ぶ。このような物質に電場を加えると、自由電荷が存在しないため、電流は流れない。しかし物質を構成する原子核と電子、あるいは反対符号をもつイオンは電場の元で反対方向に移動し、電気双極子が作られる。このような現象に着目するとき、絶縁体のことを誘電体(dielectrics)と呼ぶ。

表 1.1　色々な物質の電気抵抗率とキャリア濃度

	電気抵抗率ρ(Ωcm)室温	キャリア濃度(cm^{-3}) 室温
金属	10^{-6}	$>10^{22}$
半導体	10^{-2}～10^{9}	10^{13}～10^{17}
誘電体（絶縁体）	10^{14}	$<10^{13}$

1.2　誘電率

（１）電気双極子モーメント、電気分極の定義：

$+q$と$-q$の電荷が距離 ℓ 離れて存在するとき電気双極子モーメントpを作る。

$$\vec{p} = q\vec{\ell} \qquad (1.1)$$

単位体積当たりの電気双極子モーメントを電気分極(Polarization)P と呼ぶ。すなわち

$$\vec{P} = \vec{p}/V = n\vec{p} \qquad (1.2)$$

ここでｎは電気双極子の体積密度。Pの次元は上式からすぐわかるように C/m^2 (SI単位)　であり、表面電荷密度に対応。こでは物質内では電気双極子を作る電荷が打ち消しあい、表面電荷だけが現れるためである。

（２）誘電率：外から電場Eを加えると、＋イオンと－イオンが反対方向に移動し、分極が発生する。線形応答の範囲では

$$\vec{P} = \varepsilon_0 \chi \vec{E} \qquad (1.3)$$

と書く。ここでε_0 は真空中の誘電率（8.85×10^{-12}F/m）, χ を電気感受率

(Sceptibility)と呼ぶ。 χ は無次元の量である。

誘電体中では電気変位ベクトル D、電場 E、分極 P の間に次のような関係がある。

$$\vec{D} = \varepsilon_0 \vec{E} + \vec{P} \qquad (1.4)$$

D と P の次元は同じ。(1.3)を(1.4)に代入すると

$$\vec{D} = \varepsilon_0 (1 + \chi) \vec{E} = \varepsilon_0 \varepsilon^r \vec{E} = \varepsilon \vec{E} \qquad (1.5)$$

ここで ε^r は比誘電率（無次元量）、ε は誘電率である。

異方性をもつ誘電体（結晶）の場合には誘電率は２階の極性テンソルで表わされる。すなわち

$$D_i = \varepsilon_0 \sum_{j=1}^{3} \varepsilon_{ij} E_j \qquad (1.6)$$

比誘電率の物理的な意味：

　電気変位ベクトル(D/ε_0)と電場 E の作る力線の数の比が誘電率を表わす。したがって、平板コンデンサーに電場をかけ、電源を切ってから誘電体を挿入すると極板の真電荷の一部（束縛電荷）は、誘電体の分極電荷に相殺されて、誘電体の中の電場は小さくなる。一方 D は真電荷だけで決まるので、誘電体を挟む前と後では変化がない。例えば誘電率 5 の誘電体を挿入すると、 E の電気力線の数は 1/10 になる。

（３）誘電体の局所電場

誘電体の中の１つの分子の感じる電場は外から加えた電場とは異なる。この電場を局所電場と呼ぶ。この局所電場を見積もることは、誘電現象を理解する上で非常に重要な因子である。

　分子が感じる電場（局所電場）E_{loc} は、外部電場Ｅと、外部電場 E_0 によって誘起された電気双極子モーメントが分子の場所に作る電場の和となっている。ここで周りの分子の電気双極子モーメントが作る電場は分極 P に比例すると考えてよいので

$$\vec{E}_{loc} = \vec{E}_0 + \gamma \vec{P} \qquad (1.7)$$

　γ をローレンツ（Lorentz）因子とよぶ。以下では、等方的な物質の局所電場を見積もってみよう。ここで γP をローレンツ場と呼ぶ。

表 1.2 色々な物質の比誘電率（理科年表から）

	物質	比誘電率	温度（℃）	周波数（Hz）	誘電損 $\tan\delta(10^{-4})$
固体	アルミナ	9	RT	50～MHz	10～5
	雲母	7	RT	50～MHz	10～2
	NaCl	6	RT	kHz～GHz	5～１
	サファイヤ	9	RT	50～MHz	2
	水晶	5	RT	1kHz	2
	ダイヤモンド	6	RT	500～3kHz	
	ガラス	8	RT	MHz	100～80
	溶融石英	4	RT	50～100MHz	10～１
	紙	3	RT	kHz	45
	ゴム	2	RT	MHz	15～100
	パラフィン	2	RT	MHz～GHz	2
液体	水	80	RT	低周波	
	アセトン	20	RT	低周波	
	シリコンオイル	2	RT	低周波	
	メチルアルコール	33	RT	低周波	
気体	空気	5	RT	周波数依存性無し	
	ヘリウム	0.7	0℃	周波数依存性無し	
強誘電体	ロッシェル塩	4000	RT		
	BaTiO3	5000	RT		

１つの分子に働く電場の影響を、２つの部分に分けて考える。すなわち１つの分子のまわりに孔をあけ、孔の外にある分子からの寄与は、結晶全体の分極で表わし、孔の中については格子点に双極子モーメントをおき、それが中心の位置に作る電場$\boldsymbol{E}_1$を実際に計算する。

まず孔の外の寄与を考えよう。孔をあけると、孔の周囲には図１のような分極電荷が外部電場によって誘起されている。

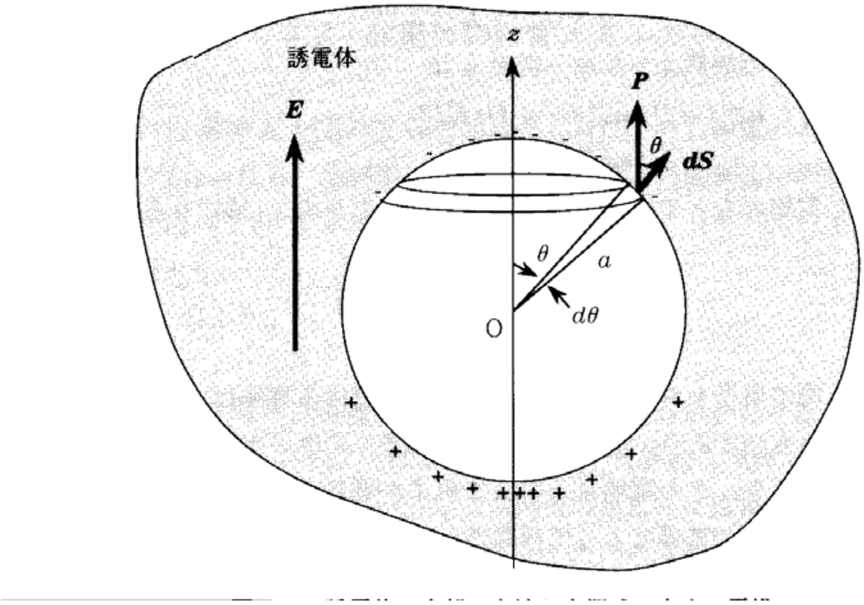

図 1.1 ローレンツ場の計算

今、図のように P、すなわち E_0 の方向を z 軸とし、z 軸から θ,
および θ+Δθ なす角度の間にある表面にある電荷を数えてみよう。孔の半径を r とすると面積 ΔS は

$$\Delta S = 2\pi r^2 \sin\theta\Delta\theta \qquad (1.8)$$

したがってこの表面上に誘起される電荷 q は

$$q = P\cos\theta \qquad (1.9)$$

この電荷が中心に作る電場 ΔE_1 はクーロンの法則から

$$\Delta E_1 = \frac{q\Delta S}{4\pi\varepsilon_0 r^2} = P\cos\theta\sin\theta\Delta\theta / 2\varepsilon_0 \qquad (1.10)$$

したがって孔のまわりに誘起された全電荷が中心に作る電場の z 成分は

$$E_1 = \int_0^{\pi} P(\cos\theta)^2 \sin\theta\Delta\theta / 2\varepsilon_0 = \frac{P}{3\varepsilon_0} \qquad (1.11)$$

次に孔に内部の双極子pが中心に作る電場E_2を計算する。pからr離れた場所に作られる電場E_2は次式で与えられる。

$$\mathbf{E}_2 = -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left\{\frac{\mathbf{p}}{r^3} - \frac{3(\mathbf{p}\cdot\mathbf{r})\mathbf{r}}{r^5}\right\} \qquad (1.12)$$

孔の中にある全ての双極子を考えなければならない。これは空間平均を取ることに対応する。いまｐは電場の方向すなわちｚ軸を向いている。したがって$p(0,0,p_z)$。また$r^2 = x^2 + y^2 + z^2$より

$$\begin{aligned}\left\langle x^2\right\rangle = \left\langle y^2\right\rangle = \left\langle z^2\right\rangle = \frac{r^2}{3}\\ \left\langle xy\right\rangle = \left\langle yz\right\rangle = \left\langle zx\right\rangle = 0\end{aligned} \qquad (1.13)$$

これより

$$\begin{aligned}\left\langle E_x\right\rangle &= \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left\{\frac{3p_z\left\langle zx\right\rangle}{r^5}\right\} = 0\\ \left\langle E_y\right\rangle &= \left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left\{\frac{3p_z\left\langle zy\right\rangle}{r^5}\right\} = 0\\ \left\langle E_z\right\rangle &= -\left(\frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\right)\left\{\frac{p_z}{r^3} - \frac{3p_z\left\langle z^2\right\rangle}{r^5}\right\} = 0\end{aligned} \qquad (1.14)$$

すなわち、孔の内部の双極子が中心に作る電場は０となる。したがって$\boldsymbol{E}_{\mathrm{loc}}$は

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{\mathbf{P}}{3\varepsilon_0} \qquad (1.15)$$

このように等方的な誘電体の場合は

$$\gamma = \frac{1}{3\varepsilon_0} \qquad (1.16)$$

となる。

（注）今までの計算は全て SI 単位系で行ってきた。c gs 単位系の場合には(1.15)式は次式で表わされる。

$$\mathbf{E}_{loc} = \mathbf{E}_0 + \frac{4\pi}{3}\mathbf{P} \qquad (1.17)$$

今までの計算は、単純立方格子の格子点に双極子をおき、原点での電場E_2を計算した（図 1.2）.

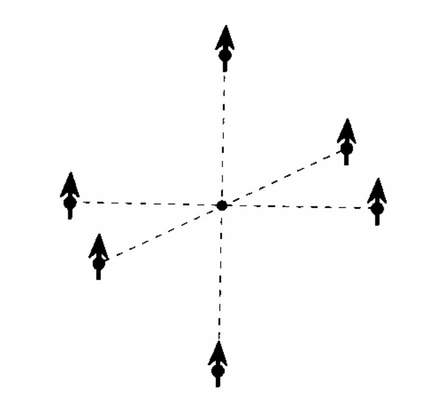

図 1.2

原点以外ではE_2は０とならない。このローレンツ場からのずれをローレンツ補正Lと呼ぶ。すなわち

$$E_{loc} = E_0 + \left(\frac{1}{3\varepsilon_0} + L\right)P \qquad (1.18)$$

L は座標 x,y,z の関数であり、正負の値を取る。場所によっては非常に大きな値をとることもある。

演習問題 1.1

誘電体内の原子では、局所電場E_{loc}によって、電気双極子モーメントｐが誘起される。この関係を表わす物質定数を（電子）分極率αと呼ぶ。αと非誘電率の間には次のような関係式があることを導け。

$$\frac{N\alpha}{3} = \frac{\varepsilon^r - 1}{\varepsilon^r + 2}$$

この式をクラウジウス・モソッティ（Clausius-Mosotti）の式と呼ぶ。

演習問題 1.2

静電場に関するガウスの法則を用いて、電子分極率αは原子の半径を a としたとき次式で表わされることを示せ。

$$\alpha = 4\pi a^3$$

（4）誘電分散と複素誘電率

誘電率は外部電場の周波数に依存する。この関係をまず古典的な１電子モデルで求めてみよう。原子を＋の原子核と－の電子雲からなるとし、原子が感じる局所場によって、原子核と電子雲は反対方向に移動する。電子の質量は、原子核に比較してはるかに小さいので電子雲の運動の相対運動のみを考える。この系の運動を、質量m、電荷 q の電子がばね定数ｋのばねで原子核につながれている１次元モデルで考えよう。電子の変位を z とすると電子の運動方程式は次のように書ける。

$$\frac{d^2z}{dt^2} + 2\delta\frac{dz}{dt} + \omega_0^2 z = \frac{q}{m}E_{loc} \qquad (1.19)$$

ここでδは減衰係数（電子とイオンの相互作用および電子間相互作用をこのような形で取り込んだ）、$\omega_0^2 = k/m$ は固有角振動数である。外部電場は角周波数ωで振動している。

ここで Nを双極子密度とすると $P = Nqz$ であるから、(1.19)式を Pで書く

と

$$\frac{d^2P}{dt^2}+2\delta\frac{dP}{dt}+\omega_1^2P=\frac{Nq^2}{m}E_0\exp(i\omega t) \quad (1.20)$$

ここでω$_1$はローレンツ場を考慮した系の実効固有（角）振動数である。すなわち

$$\omega_1^2=\omega_0^2-\frac{Nq^2}{m}\gamma \quad (1.21)$$

局所場を考えると、系の振動数は変化し、ローレンツ補正が０の場合には低くなる。$P=P_0\exp(i\omega t)$とおいて(1.20)式に代入すると

$$P=\frac{Nq^2}{m\left(-\omega^2+2i\delta\omega+\omega_1^2\right)}E \quad (1.22)$$

したがって比誘電率は複素数となり、次式で表わすことができる。

$$\varepsilon=\varepsilon'-i\varepsilon''$$

$$\varepsilon'=1+\frac{\chi_0\omega_1^2(\omega_1^2-\omega^2)}{\{(\omega_1^2-\omega^2)^2+4\omega^2\delta^2\}} \quad (1.23)$$

$$\varepsilon''=\frac{2\chi_0\omega_1^2\delta\omega}{\{(\omega_1^2-\omega^2)^2+4\omega^2\delta^2\}}$$

ここで直流に対する（ω＝０）の静感受率をχ$_0$と書いた。すなわち

$$\chi_0=\frac{Nq^2}{\varepsilon_0 m\omega_1^2} \quad (1.24)$$

演習 1.3
誘電率の実部と虚部の角周波数依存性を減衰係数δをパラメータとして図示せよ。

（５）双極子相互作用

双極子 p が r 離れた場所に作る電位 V は簡単な計算から

$$V = \frac{\mathbf{p}\cdot\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad (1.25)$$

ｒの位置に点電荷 q_0 を置いたときの相互作用エネルギー U は

$$U = q_0 V = \mathbf{p}\cdot\frac{q_0\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad (1.26)$$

したがって q_0 が双極子の中心に作る電場を E とすると、ベクトル r を逆向きにとるので

$$\mathbf{E} = -grad(\frac{q_0}{4\pi\varepsilon_0 r}) = -\frac{q_0\mathbf{r}}{4\pi\varepsilon_0 r^3} \qquad (1.27)$$

したがって U は

$$U = -\mathbf{p}\cdot\mathbf{E} \qquad (1.28)$$

となる。これは双極子とその点に働く電場の相互作用を表わしている。
今、図１．３のように r 離れた２つの双極子 $p1$,$p2$ 間に働く相互作用 W（双極子相互作用）を考えよう。

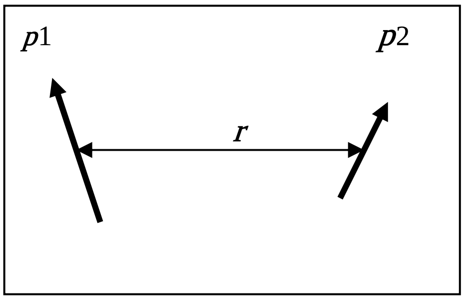

図 1.3　 双極子相互作用

演習 1.4　W は次式で与えられることを示せ。

$$W = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\left\{\left(\frac{\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{p}_2}{r^3}\right) - \frac{3(\mathbf{p}_1\cdot\mathbf{r})(\mathbf{p}_2\cdot\mathbf{r})}{r^5}\right\} \qquad (1.29)$$

ここであらたに $p1$ と $p2$ を結びつける２階のテンソル量 Dij (i,j=x,y,z)を導入すると上式は次のように書くことができる。

$$W = -\sum_{i,j} D_{ij} p_i p_j \qquad (1.30)$$

演習 1.5　*D*ij の各成分を求めよ。

もっともよく用いられる *D*zz 成分(２つの双極子が *z* 方向を向いている場合)は次式で与えられる。

$$D_{zz} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3z^2 - r^2}{r^5} \qquad (1.31)$$

極座標（*r*,θ）で表わすと

$$D_{zz} = \frac{1}{4\pi\varepsilon_0}\frac{3(\cos\theta)^2 - 1}{r^3} \qquad (1.31)$$

これより、２つの双極子が双極子モーメントの方向に並んでいる場合には、２つが
平行のときもっともエネルギーが低く安定である。一方、双極子モーメントの方向に垂直にならんでいる場合には、反平行に並んだときがもっともエネルギーが低くなる。

W の大きさ：２つの電子（電荷 e=1.6 x 10^{-19}C）が１Å離れたとき作る双極子モーメントの大きさを１Debye という。１D の２つの双極子が５Å離れたときの双極子相互作用エネルギーは　4x10^{-20}J = 3000K となる。この値は同じ条件の磁気双極子相互作用と比較すると 10 万倍大きい。誘電体では双極子―双極子相互作用が非常に重要であることがこれからも理解される。

（６） Debye 緩和

（４）節で説明した誘電率の周波数依存性はいわば共鳴型のものであった。この他に重要なものとして、Debye 緩和として知られている周波数依存性がある。ここではこの周波数依存性を考える。

　今、系のエネルギーが、上向きの分極をもつ状態と下向きの状態をもつ状態の２つに対して極小をもつ、double minimum potential で表わされるとする。このポテンシャル障壁の高さをΔU とする。ΔU は活性化エネルギーと呼ばれている。熱浴の中で、分子は一方の極小状態から他方の極小状態に飛び移る単位時間あたりの確率をもつ。これ

は Boltzmann 因子を用いて次のように書ける。

$$\frac{1}{2\tau} = A\exp\left(-\frac{\Delta U}{kT}\right) \qquad (1.32)$$

電場を加えると、分極が上向きの状態の極小値は pE だけ減少し、一方下向きは pE 増加するので、上向きから下向きになる確率は

$$w_1 = A\exp\left(-\frac{(\Delta U + pE)}{kT}\right) = \frac{1}{2\tau}\exp\left(-\frac{pE}{kT}\right) \qquad (1.33)$$

下向きから上向きになる確率は

$$w_2 = A\exp\left(-\frac{(\Delta U - pE)}{kT}\right) = \frac{1}{2\tau}\exp\left(\frac{pE}{kT}\right) \qquad (1.34)$$

となる。したがって状態の時間変化を表わす方程式（レート方程式）N_1およびN_2をそれぞれ上向き状態の数、下向き状態の数として次式で表わされる。

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -w_1N_1 + w_2N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= w_1N_1 - w_2N_2\end{aligned} \qquad (1.35)$$

(1.33),(1.34)式を(1.35)に代入し、exp の項を１次まで展開すると

$$\begin{aligned}\frac{dN_1}{dt} &= -\frac{1}{2\tau}\left(1-\frac{pE}{kT}\right)N_1 + \frac{1}{2\tau}\left(1+\frac{pE}{kT}\right)N_2 \\ \frac{dN_2}{dt} &= \frac{1}{2\tau}\left(1-\frac{pE}{kT}\right)N_1 - \frac{1}{2\tau}\left(1+\frac{pE}{kT}\right)N_2\end{aligned} \qquad (1.36)$$

これより、色々な場所についての平均の双極子モーメント$<p(t)>$は次式で与えられる。

$$< p(t) >= \frac{N_1 - N_2}{N_1 + N_2}p = \frac{N_1 - N_2}{N}p \qquad (1.37)$$

(1.36)と(1.37)から

$$\frac{d<p(t)>}{dt}=\frac{N_1-N_2}{N}p=\left(\frac{p}{N}\right)\left(-\frac{1}{\tau}\left(1-\frac{pE(t)}{kT}\right)N_1+\frac{1}{\tau}\left(1+\frac{pE(t)}{kT}\right)N_2\right)$$
$$=\left(\frac{p}{N}\right)\left(-\frac{1}{\tau}(N_1-N_2)+\left(\frac{pE(t)}{\tau kT}\right)N\right)=-\frac{1}{\tau}\left\{<p(t)>-\frac{p^2E(t)}{kT}\right\} \tag{1.38}$$

ここで　p^2/kTは分極率αであるので（＊）、結局上式は

$$\frac{d<p(t)>}{dt}=-\frac{1}{\tau}\{<p(t)>-\alpha E(t)\} \tag{1.39}$$

となる。

＊　(1.39)で定常状態では、左辺は０、したがってこれよりp^2/kTは分極率であることがわかる。

この微分方程式は、$p(t)=p_0\exp(-i\omega t)$、$E(t)=E_0\exp(-i\omega t)$ とおいて解くことができる。

$$p=\frac{\alpha}{1-i\omega\tau}E \tag{1.40}$$

これより分極 P は単位体積あたりの双極子の数を N として

$$P=\frac{\alpha N}{1-i\omega\tau}E \tag{1.41}$$

これより非誘電率は

$$\varepsilon(\omega)=1+\frac{\alpha N/\varepsilon_0}{1-i\omega\tau} \tag{1.42}$$

ここで静的な誘電率（ω→０）をε(0)とし、高周波の誘電率をε(∞)＝１とおくと

(1.42)から　$\varepsilon(0)=1+\alpha N/\varepsilon_0=\varepsilon_\infty+\alpha N/\varepsilon_0$、したがって　$\varepsilon(0)-\varepsilon_\infty=\alpha N/\varepsilon_0$

これを(1.42)に代入して次式を得る。

$$\varepsilon(\omega)-\varepsilon_\infty=\frac{\varepsilon(0)-\varepsilon_\infty}{1-i\omega\tau} \tag{1.43}$$

これを Debye 型の誘電率と呼ぶ。誘電率は複素数であり、これを実部ε’と虚部ε”にわける

と（$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$）

$$\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty = \frac{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (1.44)$$

$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\{\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty\}\omega\tau}{1 + (\omega\tau)^2} \qquad (1.45)$$

となる。

演習問題　（１．６）

Debye 型誘電率の実部と虚部の周波数依存性を書け。共鳴型の誘電率(1.23)は減衰が大きいときには、Debye 型に近づくことを示せ。

演習問題　（１．７）

(1.44)式および(1.45)式からωτを消去すると次式を得ることを示せ。

$$\left\{(\varepsilon'(\omega) - \varepsilon_\infty) - \frac{1}{2}(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)\right\}^2 + (\varepsilon''(\omega))^2 = \left\{\frac{1}{2}(\varepsilon(0) - \varepsilon_\infty)\right\}^2 \qquad (1.46)$$

横軸を実部ε'、縦軸を虚部ε"にとり、上式の関係を描くと円となる。このプロットをCole-Coleプロットと呼ぶ。この円は実軸とω_∞およびωで交わること、円の頂点はωτ=1 となる角周波数であることを示せ。またこの円を描け。これから緩和時間τが決定できる。

（７）　緩和時間

前節で登場した時間の次元をもつ物理量τは、緩和時間と呼ばれる。このことは(1.39)式から次のようにしてわかる。いまt=0 で加えた電場を直流電場E_0とする。この解は簡単に求まり次式であたえられる。

$$p = \alpha E_0 \left\{1 - \exp(-t/\tau)\right\} \qquad (1.47)$$

これより、τは電場のもとでpが平衡状態に達する時間を特徴付ける量であることがわかる。τは活性化エネルギーΔU と次式のような関係で表わされることが多い。

$$\tau = \tau_0 \exp\left(-\frac{\Delta U}{kT} \right) \qquad (1.48)$$

この関係式をアレニウス(Arrhenius)の式と呼ぶ。

（８） 複素誘電率の物理的な意味

誘電率は電場に対する電気変位の応答の度合いを表わすが、その応答は一般に遅れが生じる。すなわち $E = E_0 \cos(\omega t)$ の周期電場を加えると

$$D = D_0 \exp i(\omega t - \delta) = D_0 \exp(-i\delta)\exp(i\omega t) = D_0 \left\{ \cos(\delta) - i\sin(\delta) \right\} \exp i(\omega t)$$
$$= \frac{D_0}{E_0}\left\{ \cos\delta - i\sin\delta \right\} E$$

(1.49)

これより　$\varepsilon = \varepsilon' - i\varepsilon''$　とすると

$$\varepsilon'/\varepsilon_0 = \frac{D_0}{E_0}\cos\delta\,,\quad \varepsilon''/\varepsilon_0 = \frac{D_0}{E_0}\sin\delta \qquad (1.50)$$

これより位相の遅れφは誘電率の実部と虚部の比で表わされ、

$$\tan\delta = \frac{\varepsilon'}{\varepsilon''} \qquad (1.51)$$

となる。この量は、電気的エネルギーの一部がジュール熱となることを表わしていて、誘電損（損失）と呼ぶ。これは次のようなことからわかる。今、単位時間、単位体積あたりに発生する熱量 u は次式で与えられる。

$$u = \frac{1}{T}\int_0^T E\frac{\partial D}{\partial t}dt = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon''\omega E_0^2 = \frac{1}{2}\varepsilon_0\varepsilon'\omega E_0^2(\tan\delta) \qquad (1.52)$$

演習問題　（１．8）

（１．５２）式を導け。