

第7章 絶縁体と誘電体

絶縁材料の機能は電流の流れを断ち切ることである。一方、誘電材料の機能は電荷を蓄積することにある。両者は、直流電流を（ほとんど）流さないという点で共通している。一般に、誘電率の小さい材料が絶縁材料として、誘電率の大きな材料概念図誘電材料の候補となる。しかし、絶縁・誘電材料の機能を十分に引き出すためには、こうした材料が電子素子中で用いられるときの様子を理解する必要がある。

（1）セラミックスの電氣的性質

セラミックスはさまざまな機能を有しており、様々な用途に利用されている。特に、電子セラミックスは各種電磁気特性を発現することから、その応用範囲は広がるばかりである。これは、セラミックスが組成や微細構造を比較的簡単に変えられることができるためである。まず本章では、そのセラミックス電氣的機能に着目し概説する。

セラミックスの電磁気特性のなかでも理解しやすいのは、半導体(semi-/conductor)特性と絶縁体(insulator)特性であろう。図7-1は、金属とセラミックスの一般的なバンド構造を示したものである。金属

は伝導帯が半分ほど空ですあるために電子が自由に移動できることから、良好な電子伝導性を示す。一方セラミックスは、電子が詰まった価電子帯と電子が存在しない伝導帯との間にバンドギャップが存在しており、そのバンドギャップの大きさによって、絶縁体か、半導体かが決まる。表7-1に各種セラミックスのバンドギャップを示した。一般にセラミックスはバンドギャップが大きく、絶縁体に分類される。しかし、銅や鉄、さらには亜鉛の酸化物の値は比較的小さく、これらはガスセンサやバリスタなどの電子素子用材料として実用化されている。ちなみに NaCl などのイオン導電性は熔融温度以上で発現する。以上の説明は不純物を含まない真性半導体(b)の場合であるが、セラミックスは不純物を添加することによってその特性が大きく変えられることも特徴である。図7-2は比較的大きなバンドギャップをもったセラミック母材に不純物が添加された不純物半導体のようすを示した。ものである。不純物の添加によって、母体となる半導体の価電子帯のすぐ上に電子を受け入れる準位が生じ、価電子帯の電子は比較的容易に

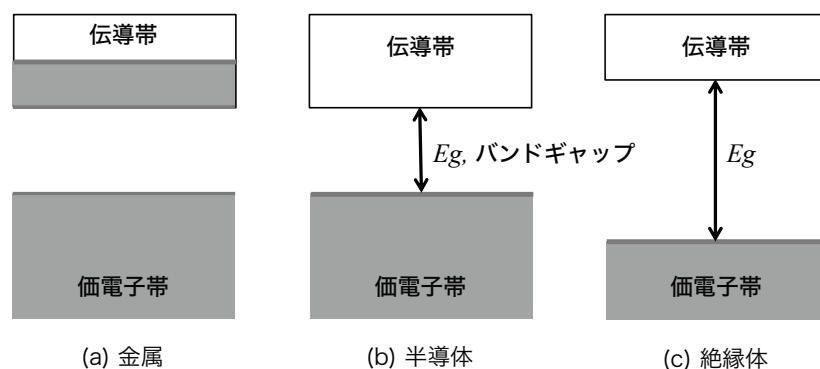


図7-1 バンド構造

(a) 伝導帯が不完全に満たされている、(b), (c) 0K では、価電子帯が完全に満たされ、伝導帯が完全に空の状態になるため、絶縁体となる。御温度が上昇するに従って、特に(b)半導体は電子が伝導帯に入り、伝導性を示すようになる。

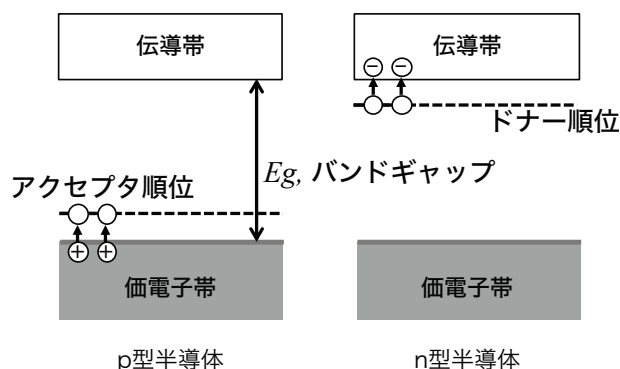


図7-2 不純物半導体のバンド構造

母体となる半導体の価電子帯のすぐ上に電子を受け入れる準位が生じ、価電子帯の電子は比較的容易に

上の準位に移動する。つまり、価電子帯中には電子の移動によって正孔(ホール)が生じることになり、p型半導体としての特性が発現する。一方、不純物添加によって伝導帯直下の準位に生成する電子は、容易に伝導帯に移動して導電帯中を動くことが可能であるために、n型半導体になる。

表 7-1 種々のセラミックスのバンドギャップ

(a) ハロゲン化合物

材料	バンドギャップ(eV)
AgBr	2.80
BaF ₂	8.85
CaF ₂	12.00
KBr	0.18
KCl	7.00
LiF	12.00
MgF ₂	11.00
MnF ₂	15.50
NaCl	7.30
NaF	6.70
SrF ₂	9.50
TiBr	2.50

(b) 2 元系酸化物, 炭化物, 窒化物

材料	バンドギャップ(eV)
AlN	6.2
Al ₂ O ₃ 平行	8.8
Al ₂ O ₃ 垂直	8.85
BN	4.8
C (ダイヤモンド)	5.33
CdO	2.1
Ga ₂ O ₃	4.60
MgO	7.7
α 型 SiC	2.60~3.20
SiO ₂ (溶融シリカ)	8.3
UO ₂	5.20

(c) 遷移金属酸化物

2 元系

材料	バンドギャップ(eV)
CoO	4.0
CrO ₃	2.0
Cr ₂ O ₃	3.3
CuO	1.4
Cu ₂ O	2.1
FeO	2.4
Fe ₂ O ₃	3.1
MnO	3.6
MoO ₃	3.0
Nb ₂ O ₅	3.9
NiO	4.2
Ta ₂ O ₅	4.2
TiO ₂ (ルチル)	3.0~3.4
V ₂ O ₅	2.2
WO ₃	2.6
Y ₂ O ₃	5.5
ZnO	3.2

3 元系

材料	バンドギャップ(eV)
BaTiO ₃	2.8~3.2
KNbO ₃	3.3
LiNbO ₃	3.8
LiTaO ₃	3.8
MgTiO ₃	3.7
NaTaO ₃	3.8
SrTiO ₃	3.4
SrZrO ₃	5.4
Y ₃ Fe ₅ O ₁₂	3.0

誘電体は、絶縁体の一つであるが電気を溜められることに特徴がある。たとえば、アルミナ (Al₂O₃) は分極しないので絶縁体であり、回路基板用材料として広く用いられている。一方、チタン酸バリウム (BaTiO₃) は室温において正方晶構造であり、分極能を有するためにコンデンサをはじめとする各種誘電体用材料として広範に用いられてきた。現在では BaTiO₃ の誘電特性を上回る PZT (Pb(Zr, Ti)O₃) が

主流になっている。なお、 BaTiO_3 や PZT は恒久的に分極する強誘電体 (ferroelectrics) 材料の代表であり、圧電素子をはじめ多くの誘電体用の母材料として利用されている。

また、導電性を示す SnO_2 や ZnO は不純物を添加して特性を改良したものが利用されている。たとえば、サーミスタ、センサ、バリスタなどとして広範に利用されており、それらすべてを列挙することは不可能なくらいである。 BaTiO_3 は PTC (positive-temperature coefficient) サーミスタとしても利用されている。その半導体化のために、Ba や Ti の一部を La や Nb で置換しており、温度を精密に測定することが可能であるため、体温計をはじめ、いろいろな用途に利用されている。また、PTC サーミスタのキュリー温度は Ba の一部を Sr や Pb で置換することによって比較的簡単に変更できる。一方、近年はエネルギー問題に注目が集まっているが、ジルコニア (ZrO_2) を主成分とする酸化物イオンの高いイオン導電性を利用した固体電解質型燃料電池の電解質材料の発展も期待されている。

以上のようにセラミックスは列挙に暇がないほど広く利用されている。これは、セラミックスが比較的簡単に特性を変えることができるためである。また、セラミックスの組織は図 2.3 のように多様で荷電担体もさまざま、さらに物理的・化学的に安定なセラミックス本体の特性にも起因している。しかし、逆に考えれば、セラミックスは複雑な材料であるために理論的考察が難しく、学問的に確立されているとはいいがたい。つまり、経験主義に依拠しているところが多く、早急な経験主義からの脱却が必要である。そのためにも単結晶から多結晶まで、の構造と物性の関係を解き明かすキャラクタリゼーションを行って、理論的な解/明と同時に理論の限界を知ることが必要である。

(2) 絶縁性

先にも述べたように絶縁体とは直流電流を流さない物質である。一方で交流を流した場合では、物質の誘電率により電荷の偏り (分極) の向きが逆転することで、通電することが可能になる。特に誘電材料と呼ばれるものは、誘電率が比較的大きく、交流電流をよく通す。従って、直流・交流ともにほとんど電気を流さないようにする絶縁材料には、比抵抗 (電気抵抗率) が極めて大きいだけでなく、誘電率が低いことが望まれる。

固体のバンド理論によれば、固体中のあるバンドが完全に電子で満たされていて (充満帯という)、別のバンドが逆に空 (伝導帯という) になっているとき、あるいは充満帯と伝導帯とが大きな禁制帯 (数 eV 以上) で隔てられているとき (図 7-1(c)) は、電界を加えても充満帯の電子は上の伝導帯に飛び移ることができないので、電流は流れない。このような電子エネルギーのバンド構造をもったものを絶縁体 (insulator) という。このような理想的な絶縁体は絶対零度のときにのみ得られ、実際に温度が上昇すると、電子の一部は熱エネルギーによって充満帯より伝導帯に励起されて電気伝導が可能となり、高温ほど半導体の性質と似てくる。

通常絶縁体といわれている物質が、常温で示す体積抵抗率 ρ の値は、 $10^{14} \sim 10^{22} \Omega \cdot \text{cm}$ 程度である。したがって、一般の絶縁性セラミックスでは常温付近の温度においては禁制帯も大きく、抵抗値が高く、事実上電子はほとんど移動しないと考えてよい。

(3) 絶縁性とセラミックスの微細構造

セラミックスは、通常、粉体原料を成形、焼成することによって得られるが、このようにして得られたセラミックスは、微結晶粒子の集まった多結晶体からなり、そこには必ず粒界が存在する。粒界は、セラミックスの焼結過程で重要な役割を担うとともに、得られた焼結体の物理・化学的性質にも大きな影響を及ぼしている。

セラミックスの微細構造は図 7-3 に示すように、微結晶粒子、粒界、粒界析出物、粒界気孔、粒内析出物、粒内気孔からなっている。セラミックスの主成分をなす微結晶粒子は、通常 $1\mu\text{m}$ から数 $10\mu\text{m}$ の大きさを有し、任意の結晶軸方向を向いている。微結晶粒子の粒径は、出発原料の粒径や、不純物、焼成条件に依存する。セラミックスの粒界には、転位、空孔などの格子欠陥や格子歪が存在する。そのため不純物が集まりやすく、図 7-3 (b), (c), (d) のような粒界偏析層、層状析出物、粒状析出物などが形成される。セラミックスの絶縁性は、このようなセラミックスの微細構造と深い関係がある。

すなわち、微細構造における結晶粒子、粒界、気孔等の種類または組成、形状、大きさなどに絶縁性は強く依存しているのである。特に、粒界部分は不純物濃度も高く、転位や欠陥が存在するため絶縁性に著しい影響を及ぼす。

（４）各種絶縁性セラミックス

絶縁性は電磁気特性のなかでも目立つ特性ではないが、半導体社会を支える基盤材料である。有機質の固体材料に比べると、絶縁性セラミックスは一般に耐熱性、硬さ、気密性、非吸湿性、安全性、耐候性などにおいて優れた特徴をもっている。しかし、一方では成形加工などが有機材料に比べると困難で、機械的にもろく熱衝撃にも比較的弱いから、通常の電気絶縁の目的には有機材料より一般的には利用しにくい。絶縁性セラミックスは、上述の特徴を生かした方面、たとえば耐熱絶縁物、電子管用絶縁物、吸湿性や耐候性が問題となる各種碍子類には不可欠なものとして古くから利用されている。

例えば、長石質磁器は主な原料が粘度鉱物で、製造が容易なうえ、絶縁性、機械的強度なども優れ、また、価格が低廉なので電力用絶縁物として各種陽子、外管、ブッシングなどに使用され、通信用にも使用されることがある。しかし、誘電損失が大きいので高周波用としては適さない。工業的に調合された絶縁材料として、アルミナ(Al_2O_3)や、フォスフェライト($2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$)、ムライト($3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$)などの酸化物、さらに窒化アルミニウム(AlN)、炭化ケイ素(SiC)などがある。主な絶縁体の材料名と、特性を表 7-2 に示す。絶縁材料の主な用途は回路基板であるが、そのためには熱伝導率(thermal conductivity)が大きく、高周波においても絶縁性を保持するために誘電率は小さなほうが好ましく、耐圧、絶縁抵抗、機械的強度において優れ、そのうえ容易に正確な寸法のものが得られる材料が望ましい。また、シリコンと同

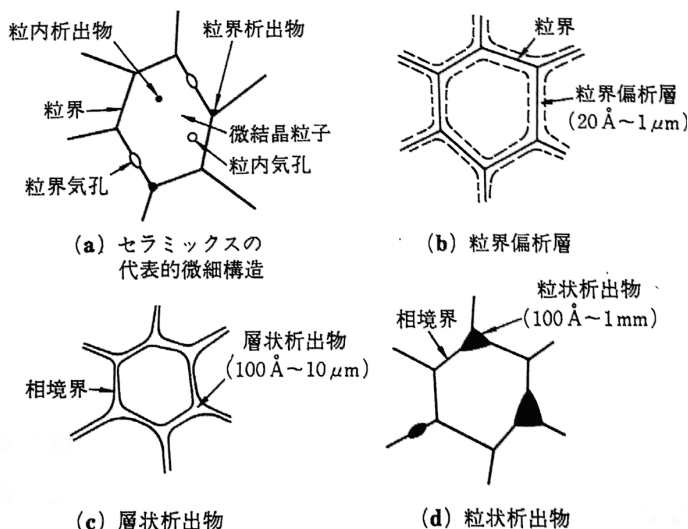


図 7-3 セラミックスの微細構造

様の熱膨張率が求められる場合もあり、基板に要求される特性は厳しくなるばかりである。耐熱絶縁用セラミックスは溶融温度が高く、熱膨張係数の小さいものがよく、気密封着用材料、点火プラグ碍子、熱電対保護管などに用いられる。

表 7-2 代表的な絶縁性セラミックス材料の特性

材料名	長石質陶器	アルミナ		フォーステライト	ムライト	ベリリア	窒化アルミニウム	炭化ケイ素
主成分	$\text{SiO}_2 \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$	96% Al_2O_3	99.5% Al_2O_3	$2\text{MgO} \cdot \text{SiO}_2$	$3\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$	99%BeO	AlN	SiC(+BeO)
比重 [gcm ⁻³]	2.3~2.5	3.75	3.90	2.8	3.1	2.9	3.3	3.2
熱膨張係数 [10 ⁻⁶ K ⁻¹]	5~7	6.7	6.8	10	4.0	6.8	4.5	3.7
熱伝導率 [W/m・K]	0.8~2.1	22	31	3	4	240	100~260	270
抵抗率 [Ωcm]	10 ¹⁰ ~10 ¹²	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹⁴	>10 ¹³ ~10 ¹⁵	>10 ¹³
比誘電率 @1MHz	2.0~6.0	9.0	9.8	6.0	6.5	6.8	8.8	42
絶縁耐力 [kVmm ⁻¹]	35	14	15	13	13	15	15	0.1~0.3
主な用途	電力用	耐熱用, プラグ用, IC 基板用	耐熱用, 薄膜 IC 基 板用	一般電気 製部品用, 高周波用	耐熱衝撃 性良	高熱伝導 基板用	高熱伝導 基板用	高熱伝導 基板用

（５）絶縁破壊

誘電材料の電流は高電界で急激に増加し、ある電圧で絶縁性を失って導電性になる。これが電気絶縁破壊（dielectric breakdown）である。絶縁破壊がおこれば誘電、絶縁の機能が失われる。気体や液体では破壊がおこっても電圧を除くと破壊の導電路が消滅し絶縁が回復するが、固体ではこれが回復しない。

絶縁破壊の発生する最低の電界強度を絶縁破壊の強さ、そのときの電圧を絶縁破壊電圧(breakdown voltage)といい、この値はいろいろな要因で左右される。形状効果としては一般に厚さや面積が増すほど絶縁破壊の強さは減少する。それは破壊が材料中の一つの弱点によって生じ、厚さや面積が大きくなるほど弱点が増すからと考えられる。低温では特性の変化が少なく、高温では温度上昇とともに破壊の強さが低下する。絶縁破壊電圧と破壊に要する時間との関係($V-t$ 特性)は機器絶縁設計の上で重要な特性であるが、破壊電圧を V 、時間を t として

$$V^n t = \text{const}, \quad n: \text{定数} \quad (7-1)$$

(7-1)のような実験的關係が見出されている。 n の値を定めておけば短時間の破壊電圧を測定して長期間にわたる使用電圧を見出すことができる。

その他交流、直流、インパルスのような試験電圧の種類、周波数あるいは機械的な応力などによって絶縁破壊の強さは変化する。

固体の絶縁破壊機構は数多く考えられているが、主要な機構として電子的破壊と熱破壊がある。

① 電子的破壊

電界で加速されてエネルギーを得た伝導電子は格子と衝突してエネルギーを失う。平衡状態では電子のもらうエネルギーと失うものが等しい。

電子が電界から毎秒得るエネルギーは、 E_e を電子のエネルギーとして $A = (\partial E_e / \partial t)_E$ であり

$$A = \left(\frac{\partial E_e}{\partial t} \right)_E = e\mu E^2 = \frac{e^2}{\tau} \quad (8-2)$$

ここで電子が電界 E から受ける力は eE であって、1秒間の電子の移動距離は μE （ μ は移動度）である。また上式では式 $\mu = e\tau/m^*$ を用いた。電子と格子との衝突が等方的のとき τ は衝突間の平均時間となる。したがって電子が1秒間に衝突によって格子に与えるエネルギー $B = (\partial E_e / \partial t)_L$ は、

$$B = \left(\frac{\partial E_e}{\partial t} \right)_L = \frac{\Delta E_e}{\tau} \quad (8-3)$$

ΔE_e は電子が1回の衝突で失うエネルギーである。

τ は電子の熱運動による格子との衝突で決められる量であり、格子温度 T_0 と電子のエネルギー E_e に関係する。よって $A(E_c, E_e, T_0)$ のような関数である。 ΔE_e は格子振動と電子が作用して失うエネルギーで、やはり衝突に関係する。したがって $B(E_e, T_0)$ と書ける。絶縁破壊のおこる限界の電界を E_c とすれば、

$$A(E_c, E_e, T_0) = B(E_e, T_0) \quad (8-4)$$

このような破壊を真性破壊（intrinsic breakdown）という

電界で加速された伝導帯の電子が大きなエネルギーをもっていると、格子電子と衝突して価電子帯の電子を伝導帯に引き上げることができる。伝導帯に上った電子は上と同様に作用して伝導帯の電子がなだれ的に増加し、ついにある限界に達して絶縁が破壊される。これを電子なだれ破壊という。この破壊は材料が薄くなるほど破壊電圧が上昇し、また破壊には時間遅れがみられる。

② 熱破壊

熱破壊は最初に出された破壊理論であって、材料中で電流の発生するジュール熱とその発散とのバランスの破れたときに生じる。すなわち材料の導電率を σ 、印加電界を E 、温度を T とすると単位体積当りの発熱量 W_1 とし、周囲への熱発散 W_2 は周囲温度 T_0 に対し $W_1 = W_2$ と両者のバランスがとれていれば破壊がおこらないが、これが破られると破壊がおこる。

③ その他

電界が印加された誘電材料面にはマクスウェル応力(Maxwell stress)が発生して材料に張力や圧力を与える。この応力が材料のひずみ応力と釣り合っているのが通常の状態であるが、高温になると熱可塑性高分子などは軟化してヤング率が減少するので、マクスウェル応力によってつぶされてしまう。これが機械的破壊といわれる。

【演習問題】

- 7-1) 金属、絶縁体の違いを、バンド構造を使って説明せよ。
- 7-2) 絶縁体について、物質に望まれる電気特性と共に簡単に説明せよ。
- 7-3) 絶縁材料に用いられる材料についてその名称を2つ答えよ。

【本章の参考文献】

- (1) 片山恵一ほか, “工学のための無機材料科学：セラミックスを中心に”, サイエンス社, (2006)
- (2) 一ノ瀬昇, “エレクトロセラミックス”, 技報堂出版, (1984)

第8章 誘電体

誘電性は、外部から印加された電圧(電界) に対する電荷担体の動きを利用する性質である。電荷担体としては電子(electron), 正孔(hole), イオン (ion) があるが、これらは電界によって微視的に変位する。この変位によって電荷の中心はずれるが、これを分極と呼ぶ。この章では、誘電体という物質に特化して説明していく。ここでは、誘電体を記述する上で最も基本になる誘電率や分極について解説する。

(1) 電気分極

誘電体に外部電場を印加すると、それに含まれている正負の電荷の分布はそれぞれ電場の方向に従って少しずれる。この現象を分極 (polarization)、あるいは誘電性とよぶ。電荷分布がずれるということは、最終的には試料の端 (表面) にある量の電荷がしみ出るということである。このしみ出た電荷のことを分極電荷という。

ここで分極を表すベクトル $\mathbf{P}$ について定義しておく。 $\mathbf{P}$ を負の分極電荷から正の分極電荷に向かうベクトルとする。 $\mathbf{P}$ の絶対値は分極電荷の単位表面積当りの密度とする。したがって、 $\mathbf{P}$ の絶対値の単位は C/m^2 である。これは電束密度 $\mathbf{D}$ と同じ次元の量である。電束密度 $\mathbf{D}$ は電場と同様に正の真電荷から負の真電荷に向かうベクトルとして定義されているので、 $\mathbf{P}$ の方向の定義とは逆であるが、実際の $\mathbf{D}$ と $\mathbf{P}$ の向きは図 8-4 に示したようにいつでも同じである。以上は分極の巨視的な定義であるが、微視的には双極子モーメントを使って定義する。それについては 8 (1) 節で述べる。

ところで、外部電場を印加することによって電荷分布が変わるということは、試料の内部で原子の位置もわずかながら移動していることを意味している。したがって、そのようなときには試料の外形 (寸法) 変化をともしなう。この変化の起こり方は試料の結晶構造に大きく依存する。

図 8-5 のような 2 種類の原子から成るイオン格子を例として説明をする。図 8-5 (a) は中心対称のある 2 次元の正方格子であるが、例えば y 方向に電場 E_y を印加すると、正負の原子は一様にずれて分極 P_y が起こる。このような場合、原子は y 方向に引っ張られるために、 y の寸法は電場がないときに比べてわずかに違っているはずである。電場を逆向きにしてもその寸法の変位は同じであるので、例えば y 方向の変形の大きさ Δy は電場の 2 乗に比例して

$$\Delta y \propto E_y^2 \quad (8-1)$$

のように書ける。このような効果のことを電歪 (electrostriction) (あるいは、電気歪) という。なお、これは結晶誘電体だけでなく、非晶質や液体でも起こる効果である。

次に、図 8-5 (b) のような正三角形の格子を考える。同じく y 方向に電場を印加すると、この場合には y 方向への変形はもちろん起こるが、むしろ角度が変化して x 方向の変形の方が大きいことが想像できる。電場の向きを反転すると変形の向きも反転するので

$$\Delta x \propto E_y \quad (8-2)$$

のような線形の関係があることがわかる。

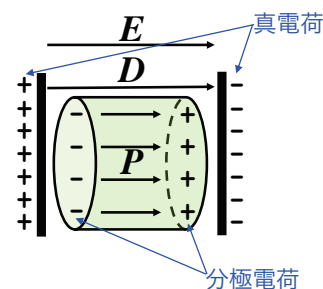


図 8-4 誘電体の分極

ところでこの場合、電場ではなく x 方向から応力 X を印加すると y 方向の正負電荷の位置が変化して、分極 P_y が発生することもすぐわかる。その変化は応力の符号によって逆向きになるので、分極と応力の関係は

$$P_y \propto X \quad (8-3)$$

のようになる。このような効果を圧電性 (piezoelectricity) という。説明の順番は逆になったが、先に示した式(8-2)のような効果のこと

を逆圧電性という。これらの効果は、機械的エネルギーを電気的エネルギーへ（あるいはその逆）変換するものである。圧電効果は1880年にキュリー兄弟により発見された現象である。

圧電性と結晶対称性について付記しておく。図8-5 (a)のような中心対称のある正方格子では、どの方向から応力を印加しようとも分極が発生することはない。一方、図8-5 (c)のようにもともと電場がなくとも正負の電荷の重心が結晶中でずれた構造をもつ物質を極性結晶と呼ぶが、それらでは応力 Y を印加することで分極を変化させることができるので、これらはもちろん圧電性を示す。圧電性は誘電性とほとんど同格に扱ってよい現象であるが、結晶対称性によりその出現が制約されている。

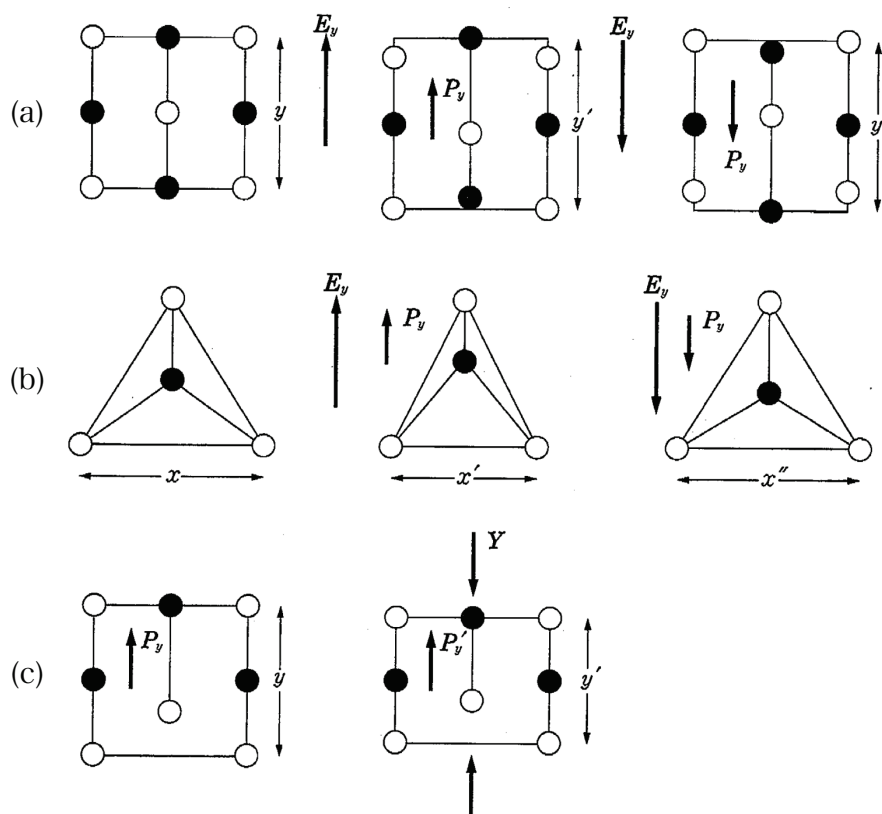


図8-5 電歪と圧電(黒丸は陽イオン、白丸は陰イオン)
(a) 電歪効果、(b) 圧電効果、(c) 極性結晶の圧電性

電場を印加して分極が発生するときには試料の外形が変わることや、分極は電場印加だけでなく応力でも発生することがあるということは、電磁気学の教科書などにはあまり書かれていないが、物質の基本的な性質として重要なことである。また、これは定量的にも無視できるような大きさではなく（試料の寸法の0.1%になることもある）、したがって応用上も価値がある。誘電体には電流を阻止する絶縁体、回路要素としてのコンデンサなどの応用があるが、今日、電気機械変換素子としての圧電性の応用は、アクチュエータ、振動子など最先端技術を支える材料として用途は広い。

最後に、図8-5 (c)のような極性結晶についてもう一点付記する。このような結晶に存在する分極のことを自発分極という。一般に、自発分極は結晶構造に依存している。温度を変化させると熱膨張が起こり結晶構造も変化するので、そのぶんだけ結晶表面に現れる分極電荷の量も変化する。したがって、その変化分に相当する電圧が結晶両端に発生することがある。このような現象は焦電性 (pyroelectricity) とよ

ばれ、昔から電気石などで知られているものである。焦電性結晶の中で自発分極を外部電場により反転できるものを強誘電体という。

（２）誘電率

前節の例では電場は静的なイメージであったが、一般には時間変動する動的なものである。物性物理学としての誘電体研究の多くは、電場（振動数は直流から光まで）に対する分極の応答を種々の手段で探り、物質の中のどのような部分がどのような形で分極に寄与しているかを調べるというようなものである。分極という概念だけでもそれはできないことはないが、より一般的に誘電率や感受率という概念を使用するのが慣例となっているので、ここではそれを解説する。また前節では分極は応力でも誘起されることを述べたが、当面はそのような効果は考えないで、分極と電場だけの関係を考えていくことにする。

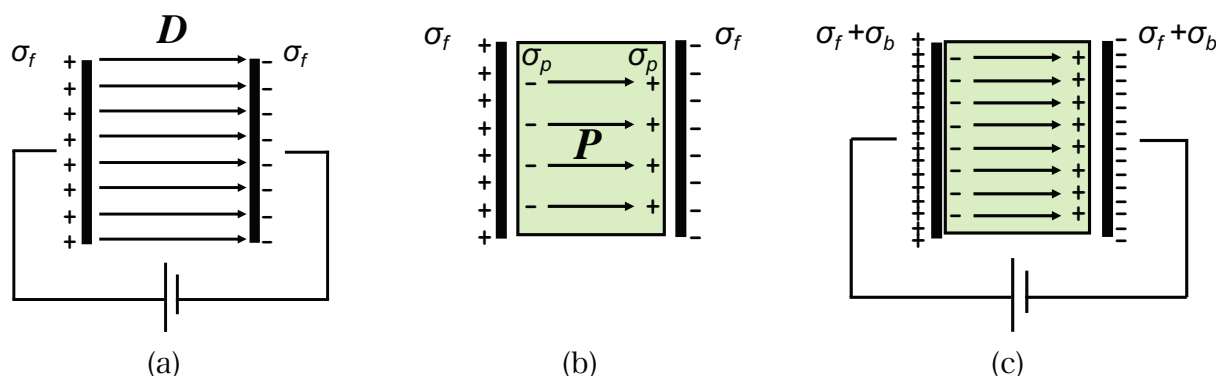


図 8-6 平行平板コンデンサの分極：(a) 平行平板コンデンサの電場、(b) 誘電体を挟んだ場合(無電場)、(c) 誘電体を挟んで電源を繋いだ場合（電場あり）

まず、電磁気学の復習をしておきたい。例として、図 8-6 のような面積 $S(\text{m}^2)$ 、隙間 $d(\text{m})$ の平行平板コンデンサを使って説明する、図 8-6 (a)のように隙間が真空のコンデンサの極板に起電力 V の電池をつないで、面電荷密度 $\pm\sigma$ (C/m^2)の電荷を与える。これは電池の中からの自由電子の移動によるものであり、真電荷という。図 8-6 (a)では真電荷の数として 8 個を与えた、隙間の空間では+から-の真電荷に向かって電束が出ているが、その密度（電束密度）をベクトル量として $\mathbf{D}$ で表し、大きさを $D(\text{C}/\text{m}^2)$ とすると、 $D = \sigma_f$ である。一方、コンデンサの面積は十分広いとすると、隙間の電場の大きさ E は一樣と考えられるので、

$$E = \frac{\sigma_f}{\epsilon_0} \quad (8-4)$$

となる。 ϵ_0 を真空の誘電率とよぶが、その大きさは $\epsilon_0 = 8.854 \times 10^{-12} [\text{F}/\text{m}]$ である。電場はベクトルであるので $\mathbf{E}$ で表すことにすると、真空中の電場と電束密度の関係は(8-4)より $\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E}$ であり、ベクトル形式で書けば

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} \quad (8-5)$$

となる。図では電場（電気力線）は数が多くなって描けないが、 $\mathbf{D}$ と同じ方向を向いている。以上では、

真電荷の総量を Q として、電磁気学のガウスの定理 $\oint_S \mathbf{E} \cdot d\mathbf{s} = \frac{Q}{\epsilon_0}, \oint_S \mathbf{D} \cdot d\mathbf{s} = Q$ を使っている。

ここで極板上の真電荷の総量 $Q = \sigma_f S$ と極板間電圧 $V (= Ed)$ の比を、そのコンデンサの静電容量 C として定義する。これは、コンデンサが電荷をどれだけ溜め込むことができるかという能力を表す量である。すなわち、

$$C = \frac{\sigma_f S}{V} = \frac{\epsilon_0 S}{d} \quad (8-6)$$

である。当然のことであるが、面積 S が大きいほど、また隙間が狭いほど、多量の電荷を極板上に引き付けることができる。

次に、コンデンサの真空であった隙間に誘電体を詰めることを考える。その場合、電池を切ったときとつながいだままとでは状況が大きく異なる。まず、図 8-6 (b) のように電池を切った状態から考える。これは極板上の真電荷密度 σ_f が終始一定に保たれ、 $\mathbf{D}$ は不変であることを意味する、誘電体は電場を感じるので、それを打ち消すために分極電荷が表面に現れる。その密度を σ_p とすると、これは前節で述べたように分極そのものであり、 $\sigma_p = P$ である。なお σ_p の符号は、同極板上で真電荷 σ_f と逆であり、その絶対値は

$$|\sigma_f| > |\sigma_p| \quad (8-7)$$

でなければならない。この両者に等号が成立するときは、それは系が導体となったときと同じである。ここで分極をベクトル量として $\mathbf{P}$ で表し、図中に書き込んでみると、図 8-6 (b) のように、誘電体の中では $\mathbf{P}$ の向きは $\mathbf{D}$ と同じになる。なお、図では 4 個の分極電荷を想定してみたが、これを何個にするかで誘電率の大きさが決まる。

次に、電場について考える。誘電体の中の観測者にとっては真電荷や分極電荷という区別はなく、真空であった場合と比べると、極板上の電荷が単に $\sigma_f - \sigma_p$ のように減って見えるだけである。したがって、誘電体内の電場の大きさは

$$E = \frac{\sigma_f - \sigma_p}{\epsilon_0} = \frac{D - P}{\epsilon_0} \quad (8-8)$$

となり、これは真空のときの値よりも小さくなる。これを $\mathbf{D}$ について整理してベクトル形式で表現すれば

$$\mathbf{D} = \epsilon_0 \mathbf{E} + \mathbf{P} \quad (8-9)$$

を得る。

ここまでの式で重要なことは、電極上の真電荷が変らない以上、常に $\mathbf{D}$ は同じであるということである。すなわち、(8-5) と (8-9) において $\mathbf{D}$ は同じである。したがって (8-9) の第 1 項の $\mathbf{E}$ の大きさは、第 2 項の分極のぶんだけ、(8-5) の $\mathbf{E}$ より小さくなる。つまり、分極電荷により極板上の真電荷が遮蔽されて誘電体中の電場が弱くなったことが理解できる。このように分極によって誘電体中の電場が弱くなることを反電場の効果という。図 8-6 (b) の場合は、真電荷 8 個に対して分極電荷を 4 個としたので、 $\mathbf{E}$ の大きさは 1/2 に想定したといえる。

ところでそのようには考えずに、誘電体が詰められたことで真空とは空間の性質が変り、電場が弱くなったと考えてもよい。その際、極板上の真電荷には何の変化もなかったとする。これはいわば場の考え方であり、それを表現するには (8-5) の ϵ_0 を、その誘電体固有の値 $\epsilon_r \epsilon_0$ に置き換える。すなわち、

$$\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E} \quad (8-10)$$

と書く。 ε_r はその物質の誘電率を真空での値を基準に測った量であるが、これを比誘電率というこれに対して、 $\varepsilon_r \varepsilon_0$ を絶対誘電率という。もちろん、 $\varepsilon_r > 1$ である。なお、 ε_r を単に誘電率ということも多い。本書でも、以下ではそのような表現をすることがある。

さて図 8-6 (b)の場合の誘電率の値であるが、それは 2 となる。なぜなら(8-10)で、 $\mathbf{D}$ は不変で $\mathbf{E}$ は 1/2 になっているからである。

分極の大きさは、第一義的には誘電体を感じる電場の強さに比例するので、比例定数を χ として

$$\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E} \quad (8-11)$$

の関係があるとする。 χ を電気感受率（帯電率）とよぶ図 8-6 (b)からも明らかなように、 $\mathbf{P}$ と $\mathbf{E}$ は同方向であるので $\chi > 0$ である。この式は、誘電体の電場に対する応答を単純かつ明確に表しているものである。なお、前節の最後に述べた強誘電体では(8-11)のような単純な関係は成立しない。

(8-11)を(8-9)に入れると $\mathbf{D} = \varepsilon_0(1 + \chi)\mathbf{E}$ であるので、(8-10)と比較して

$$\varepsilon_r = 1 + \chi \quad (8-12)$$

を得る。 $\chi > 0$ であるので、もちろん $\varepsilon_r > 1$ である。

次に図 8-6 (c)のように電池をつないだまま、すなわち極板間電圧 V を一定に保ったまま誘電体を詰めるということを考えよう。これはむしろ現実は何らかの測定する場合には普通のことである。誘電体表面に分極電荷 σ_p がしみ出て、最終的な分極電荷 σ_p の量は図 8-6 (b)の場合よりも多くなる（図では 8 個）が、極板間電圧が変わらないように、分極電荷に見合う真電荷 σ_b も電池から補給される。最終的な極板上の真電荷密度は $\sigma_f + \sigma_b$ （図では 16 個）であり、したがって極板間の電束密度は $\mathbf{D} = \sigma_f + \sigma_b$ である。

誘電体内の電場 $\mathbf{E}$ は(8-10)より $(\sigma_f + \sigma_b) / \varepsilon_r \varepsilon_0$ であるが、一方これは真空のときの最初の電場 $E(= V/d) = \sigma_f / \varepsilon_0$ に等しい。この意味で、 σ_f / ε_0 は電場を維持するための電荷であるといえる。これより

$$\frac{\sigma_f + \sigma_b}{\sigma_f} = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0}{\varepsilon_0} = \varepsilon_r \quad (8-13)$$

を得るが、分母は真空のときのコンデンサに溜まる電荷、分子は誘電体を詰めたときにコンデンサに溜まる電荷であり、それがちょうど比誘電率倍になることを表している。すなわち、それは誘電体を詰めたときのコンデンサの容量 C が

$$C = \frac{\varepsilon_r \varepsilon_0 S}{d} \quad (8-14)$$

となることを意味している。これからいえることは、大きな容量のコンデンサを作るには誘電率の高い材料を極板の間に詰めればよいということである、あるいは同じ容量のコンデンサであれば、誘電率の高い材料を極板の間に詰めればコンデンサを小型化できるということである。

また誘電率を測定するには、成形した誘電体の両端に電極を付けて平行平板コンデンサを構成し、その容量を測り、(8-14)を使って計算すればよいということになる。ただしそれは理想的な場合であり、現実の誘電体にはわずかながら電気伝導性がある。そのために誘電体の等価回路は、容量以外に、並列に実抵抗が連結されたものを考えるのが普通である（事節参照）。

なお、誘電率は方向に依存した量であるが、気体や液体、非晶質固体、あるいは等軸晶系の結晶であれば、誘電率は方向に依存しないスカラー量として扱ってよい。しかし、正方晶以下の対称性の結晶ではそうはいかない。(8-10)の $\mathbf{D} = \varepsilon_r \varepsilon_0 \mathbf{E}$ は厳密には $D_i = \varepsilon_0 \varepsilon_{ij} E_j$ であり、 ε_{ij} は2階のテンソル量である。

（3）複素誘電率

前節で取り扱った誘電率は時間に依存しない静的なものである。このような議論は交流電場を印加する場合でも、低い測定周波数のもとでは正しいと考えてよい。しかし試料に電気伝導性がある場合や、測定周波数が高くなり(8-11)で表される分極 $\mathbf{P} = \varepsilon_0 \chi \mathbf{E}$ が電場の時間変化に追従できなくなると先の議論は適用できなくなる。

誘電率とその測定周波数に依存する現象は、一般に誘電分散とよばれている。誘電分散は分極発生 of 微視的な機構に関わる問題であり後述するが、ここでは印加電場 E を交流電場としたときの誘電率の形式的な取扱いを説明する。そのために印加電場 E を

$$E = E_0 e^{j\omega t} \quad (j = \sqrt{-1}) \quad (8-15)$$

のように角振動数 ω で時間変動する交流電場であるとする。このような電場が印加されると電束密度 D も変化するが、その定常振動は。

$$D = D_0 e^{j\omega t - \delta} \quad (8-16)$$

のように、印加電場に対して位相が δ だけ遅れるものとする。静電的な場合と同様に(8-15)と(8-16)を形式的に線形関係で結び、 $D = \varepsilon_0 \varepsilon^* E$ とする。そうすると、 ε^* は複素数でなければならない。そこで新たに ε^* を

$$\varepsilon^* = \varepsilon' - j\varepsilon'' \quad (8-17)$$

のように書き、これを複素誘電率とよぶ。 ε' と ε'' は

$$\varepsilon' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \cos \delta \quad (8-18)$$

$$\varepsilon'' = \frac{D_0}{\varepsilon_0 E_0} \sin \delta \quad (8-19)$$

となる。この2つの式から

$$\tan \delta = \frac{\varepsilon''}{\varepsilon'} \quad (8-20)$$

を得る。

ここで ε'' や $\tan \delta$ （タンデルタ）の意味を考える。電磁気学によれば、誘電体の電束密度 D が dD だけ変化するときの単位体積当りの体積エネルギー変化 dU は $dU = E dD$ で与えられる。したがって、ここで考えている交流の1周期 $2\pi/\omega$ の間に誘電体内で費やされるエネルギー w は

$$w = \int_0^{2\pi/\omega} E dD = \int_0^{2\pi/\omega} E \frac{dD}{dt} dt \quad (8-21)$$

である。なお E と D は、(8-15)と(8-16)の実部を表す。これを計算すると $\pi\varepsilon''\varepsilon_0 E_0^2$ を得るが、これが毎秒 $\omega/2\pi$ 回分繰り返されるので、1秒間に単位体積当りに誘電体が電場から受け取るエネルギー W は

$$W = \frac{1}{2} \omega \varepsilon'' \varepsilon_0 E_0^2 = \frac{1}{2} \omega \varepsilon' \varepsilon_0 E_0^2 \tan \delta \quad (8-22)$$

となる。すなわち、 ε'' や $\tan \delta$ は誘電体に交流電場を印加したときのエネルギー損失を表している量である。

このような誘電体の容量や損失ぶんを測定するためには、図8-7のように容量 C_p に対して抵抗 R_p が並列に入った等価回路を考えるのが普通である。このような回路の損失電流分の充電電流分に対する比は、上記の $\tan \delta$ に相当する量であり、それは回路定数を使って

$$\tan \delta = \frac{1}{R_p C_p \omega} \quad (8-23)$$

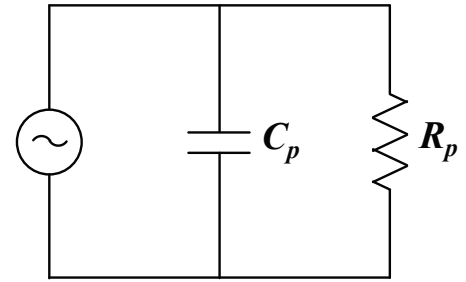


図8-7 誘電体の等価回路

と書ける。複素誘電率の測定では、 C_p や R_p をブリッジ回路で測り、(8-18)、(8-19)や(8-23)から ε' や ε'' を求める。 ε'' の中には純粋な位相の遅れによる損失分と電気伝導性の存在によるものが一緒に含まれているが、電気伝導率を σ とすれば、 ε'' への寄与は $\sigma/\varepsilon_0\omega$ に相当するということがわかっている。

印加電場の測定周波数を高くしていくと、最終的には光（電磁波）の領域に入る。このような領域では、誘電率というよりも屈折率や吸収率を使った方が適当である。複素誘電率と複素屈折率との関係を誘導するのはやや煩雑であるので、ここでは結果だけを示しておく。複素屈折率 n^* を導入して、

$$n^* = n - jk \quad (8-24)$$

とする。ここに n は純粋の屈折率（真空中の電磁波の伝播速度と物質中のその比）、 k は吸収率（電磁波が1波長進むときの減衰比）である。 ε^* と n^* の間には

$$(n^*)^2 = \varepsilon^* \quad (8-25)$$

の関係がある。 n と k はそれぞれ

$$n = \left[\frac{1}{2} \varepsilon' (\sqrt{1 + \tan^2 \delta} + 1) \right]^{1/2} \quad (8-26)$$

$$k = \left[\frac{\sqrt{1 + \tan^2 \delta} - 1}{\sqrt{1 + \tan^2 \delta} + 1} \right]^{1/2} \quad (8-27)$$

となる。ちなみに、

$$\left. \begin{array}{l} \tan \delta = 0 \text{ で、 } n^2 = \varepsilon', k = 0 \\ \tan \delta = \infty \text{ で、 } n^2 = \infty, k = 1 \end{array} \right\} \quad (8-28)$$

という結果となる。

（4）分極の微視的起源

物質の分極は(8-11)の電気感受率 χ により決まるが、ここまですてきた分極の概念は物質の表面にでてきた電荷の密度で定義されている。それは電磁気学における巨視的であり、結晶の構造に基づいた微視的なものではない。微視的に分極を定義するには、電気双極子モーメントという量が必要であるので、それをまず定義しておく。

図 8-8 に示すように正負の電荷 $\pm Q$ が距離 l だけ離れて置かれており、特に距離 r が l に比べて十分大きいとき、このような電荷の組のことを電気双極子とよび、

$$\mathbf{m} = Q\mathbf{l} \quad (8-29)$$

として、 $\mathbf{m}$ のことを電気双極子モーメントという電荷 Q は十分小さく体積はもたないとするので、点電気双極子ということもある。

双極子の相互作用はクーロン力であるので、いわゆる長距離力とよばれるものである。物質の中では隣同士の原子が化学的な結合で結び付いているが、それはごく近くの原子だけに影響をおよぼす力であるので短距離力とよばれる。物質の誘電的性質は、このような力のバランスを考えることで決まる。しかし上記のように多少の特徴はあるとはいえ電場を表す式は複雑なものである。このような相互作用をまともに取り込むことは到底不可能であるので、さまざまな工夫が必要になる。

ところで物質が分極するということは、図 8-9 に模式的に示したように、このような $\mathbf{m}$ が物質内に多数できていいると考えればよい。この場合、分極とは、試料の両端面に $\mathbf{m}$ のもつ電荷 $\pm Q$ がしみ出ているものと考ええる。あまり厳密な証明ではないが、端面の面積を S 、端面内の双極子の数を i 個、横方向の距離を d 、双極子の間隔を l としてやると、双極子の体積密度 N は $i(d/l)/Sd$ である。

（この場合には、横方向の長さは双極子モーメントの長さだけで構成されていると見なした。）巨視的分極 $\mathbf{P}$ は

iQ/S であったので、これは $\mathbf{P} = iQ/S = NQl = N\mathbf{m}$ となる。すなわち、ベクトル形式で書いておくと、

$$\mathbf{P} = N\mathbf{m} \quad (\text{C/m}^2) \quad (8-30)$$

となる。すなわち、電気双極子モーメントとその体積密度の積が巨視的分極を与える。

なお、ここであらためて電気双極子モーメントの次元を確認しておくと、 $\mathbf{m}$ の次元は $[\text{C} \cdot \text{m}]$ であり、 N は 1m^3 当りの電気双極子モーメントの数、すなわち密度であるので、次元は $[1/\text{m}^3]$ である。したがって、分極の次元は上式のとおり単位面積当りの電荷密度ということになり、巨視的な分極の定義の次元と一致する現実の物質では異なる種類の双極子が複数含まれるので、本来であれば(8-30)は $\mathbf{P} = \sum_i N_i \mathbf{m}_i$ のように書くべきであるが、以下では簡略化して議論する。

（５）電気双極子の種類と分極率

前節では物質に電場を印加したとき、正負の電荷の位置がずれることにより電気双極子モーメント $\mathbf{m}$ が発生するとしたが、このような $\mathbf{m}$ のことを誘起双極子モーメントというこれに対して、電場がなくても

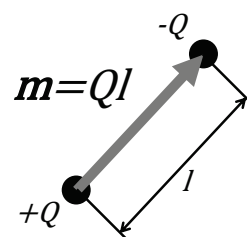


図 8-8 電気双極子モーメント

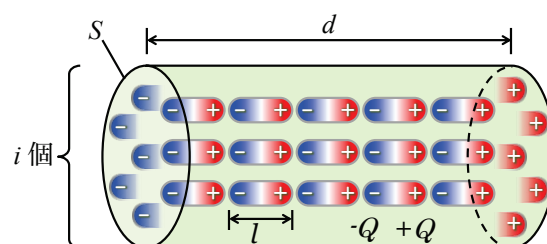


図 8-9 双極子の密度と分極

初めから分子の構造上、正負の電荷の位置がずれているために発生する m も存在する。これを永久双極子モーメントという。永久双極子モーメントを含む気体や液体を、極性気体、極性液体とよぶ。これらでは永久双極子モーメントの向きは、電場のない状態ではランダムな方向を向いている。これに対して、極性結晶という場合には同じような状態を意味することもあるが、意味がかなり異なることもあるので注意が必要である。極性結晶については強誘電体のところで詳述する。

誘起双極子の m はもとより、永久双極子の場合でも、電場を印加したときには平均的な m の大きさは電場に比例して変化する。そこで、電場 E と m を

$$m = \alpha E \quad (8-31)$$

のように結び付けて、 α のことを分極率とよび、この α の区別を議論することが意味のあることとなる。ただし、ここでの電場 E は外部電場そのものではなく、原子や分子がそれを感じて双極子モーメントを生じる微視的な局所電場とよばれる量である。それは後述のように別途考慮しなければならないが、最終的に(8-11)や(8-12)を通して、 α は物質の誘電率に結び付けられていくのである。したがって、誘電率の微視的起因を探るということは、 α の微視的起因を論ずることにほかならない。なお誘電率の場合と同様に、分極率も一般にはテンソル量である。しかし簡単のために、以下ではその大きさのみを問題とする。またここでの電場変動の速さは、物質の中の原子変位が十分それに追従できるものとする。

さて、物質の分極率 α は、原子の分極率 α_e （電子分極率）、イオンの分極率 α_i 、永久双極子モーメント μ をもつ分子の配向分極率 α_p の3つから成るとするのが普通である。（後述するように不均質な材料では、界面分極を考慮する必要もある。）このうち α_e と α_i は前述の誘起双極子モーメントに対応して、誘起分極率とよぶ。物質全体の分極率は、その3者の和 $\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_p$ とする。

まず、電子分極率から説明する。電場のない状態では原子や単原子イオンは正負の電荷の重心は一致しており双極子モーメントはもっていないが、電場を印加するとそれがずれる（図8-10参照）。そのために発生する電気双極子モーメントを m_e とすると、電子分極率 α_e とは

$$m_e = \alpha_e E \quad (8-32)$$

となるような α_e のことである。電場により原子が分極するということは、原子核を取り囲む電子が電場を印加することによって基底状態から励起状態に移り、電子雲が変形することである。その場合、内核電子は外側の電子によって励起状態がすでに占有されているために動くことはできず、電子雲の変形には外殻電子のみが励起状態に移行することが寄与する。これを考慮して、本来 α_e は量子力学的に求めるべきであるが、ここでは古典的に見積もってみる。

いま原子番号 Z の原子を考えて、図8-10のように電子雲は半径 a の球形であり、そのまま δ だけ電場 E により移動したとする。このとき電子雲と原子核の間にはたらく静電力 F を計算する。まず重要なことは、球状の電荷分布において、電磁気学のガウスの定理により、半径 δ より外側の電荷量は静電力には寄与しないということである。 δ より内側にある電気量は $Ze\delta^3/a^3$ であり、これと原子核が引き合う。力 F はクーロンの法則により

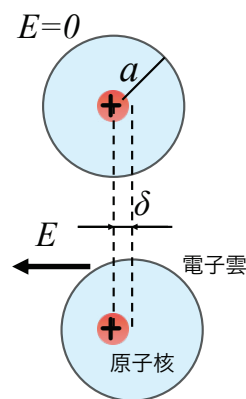


図8-10 電子分極

$$F = Ze \frac{\frac{Ze\delta^3}{a^3}}{4\pi\epsilon_0\delta^2} = \frac{Z^2e^2\delta}{4\pi\epsilon_0a^3} \quad (8-33)$$

となる。この力が電場による力 $F = Ze\delta$ とつり合っているので、これから δ を求めると

$$\delta = \frac{4\pi\epsilon_0a^3}{Ze} E \quad (8-34)$$

となる、双極子モーメントは $m = Ze\delta$ であるので、分極率 α_e として

$$\alpha_e = 4\pi\epsilon_0a^3 \quad (8-35)$$

を得る。

このように電子分極率は、原子の体積に比例することが特徴であり、実際の測定でも表 8-1 に示した単原子イオンの例で、その傾向をみることができる。すなわち、陰イオンの方が陽イオンの体積よりも大きいので、その分極率も大きくなっている。電子分極率は電子構造が変わらない限り変化しないので、よほどの高温でない限り温度には依存しない。2 原子以上の分子や基でも電子分極率というものは考えら

表 8-1 単原子イオンの電子分極率 $[10^{-24}\text{cm}^3]$

Li ⁺¹	Be ⁺²	B ⁺³	C ⁺⁴	O ⁻²	F ⁻¹	Ne
0.029	0.008	0.003	0.0013	3.88	1.04	0.390
Na ⁺¹	Mg ⁺²	Al ⁺³	Si ⁺⁴	S ⁻²	Cl ⁻¹	Ar
0.179	0.094	0.052	0.0165	10.2	3.66	1.62
K ⁺¹	Ca ⁺²	Sc ⁺³	Ti ⁺⁴	Se ⁻²	Br ⁻¹	Kr
0.83	0.47	0.286	0.189	10.5	4.77	2.46
Rb ⁺¹	Sr ⁺²	Y ⁺³	Zr ⁺⁴	Te ⁻²	I ⁻¹	Xe
1.40	0.86	0.55	0.37	14.0	7.10	3.99
Cs ⁺¹	Ba ⁺²	La ⁺³				
2.42	1.55	1.04				

れるが、その場合にはその物質の共有結合性やイオン結合性の比率など分子構造の議論となることが多い。次にイオン分極率 α_i という場合は、複数のイオンの系において正負のイオンが電場方向にそれぞれ変位することで発生する分極 m_i に関係しており、形式的には(8-32)と同様に

$$m_i = \alpha_i E \quad (8-36)$$

のように表す。これはすでに述べた複数の原子から成る分子や基などの電子分極率とほとんど同じ意味であるが、図 8-11 のように、結晶中で正負のイオンが逆方向に電場により変位して発生する分極という意味に使う方がむしろ普通である。電子分極やイオン分極では電場の強さに比例した原子やイオンの変位が起こるが、電場を交流的に印加するとそれらは調和振動子のモデルを用いて表すことができる。そのような調和振動は、特に結晶の場合には格子振動との関連で議論するのが適切である。

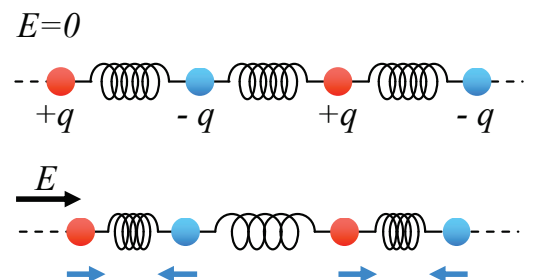


図 8-11 イオン分極

異なる 2 原子以上から成る分子や基では、電子分極やイオン分極といった厳密な区別をしてもあまり物理的な意味はないと考えられる。そのような系ではむしろ分子分極率や原子分極率という言葉が適切であり、また当然であるが異方性が存在しており、その分極率はテンソルである。また誘起双極子のみならず、必然的に永久双極子が発生することも多い。表 8-2 はいくつかの異方性のある分子の分極率を、また表 8-3 にはいくつかの分子の永久双極子モーメントを示す。

表 8-2 分子の分極率 $[10^{-24}\text{cm}^3]$

分子	α_{xx}	α_{yy}	α_{zz}
H ₂	0.55	0.96	0.96
N ₂	2.38	1.45	1.45
O ₂	2.35	1.21	1.21
Cl ₂	6.60	3.62	3.62
CO ₂	4.10	1.93	1.93
N ₂ O	5.32	1.83	1.83
SO ₂	5.49	2.72	3.49

ここで、双極子モーメントや分極率の単位について注意しておく。永久双極子モーメントを表す単位には慣例があり、通常デバイ単位というものが使われる。CGS 単位での電子の素電荷は $e = 4.8 \times 10^{-10}$ であり、結晶格子の間隔は $1 \times 10^{-8}\text{cm}$ ($1\text{\AA}$) 程度であるので、それらを掛けてできる永久双極子モーメントの大きさは 10^{-18} 程度となる。そこで CGS 単位では、 1×10^{-18} の双極子モーメントの大きさは普通の程度である。そこで、これを 1DU (Debye Unit) とよび、双極子モーメントの大きさを表す単位とする。表 8-3 には、この単位が使われている。なお SI 単位へ換算するには、そのまま $1/(3 \times 10^{-11})$ を掛ける。また分極率も CGS 単位を使うのが慣例となっており、SI 単位への換算はそのまま $1/(9 \times 10^{-15})$ を掛ければよい。

表 8-3 分子の永久双極子モーメント

(a) 有機物		(b) 無機物	
分子	$\mu(\text{DU})$	分子	$\mu(\text{DU})$
CHCl ₃	1.02	NH ₃	1.46
HCOOH	1.51	DCl	1.09
CH ₃ Br	1.79	NO	0.10
CH ₃ OH	1.69	NO ₂	0.30
CH ₃ COOH	1.73	KCl	6.30
C ₂ H ₅ OH	1.68	NaI	4.90
C ₂ H ₅ Br	1.96	H ₂ O	1.84
C ₂ H ₅ Cl	2.00		
CH ₃ NO	3.22		
CH ₃ NO ₂	3.49		
C ₂ H ₄ NO ₂	3.70		
C ₆ H ₅ NO ₂	4.23		
C ₆ H ₅ OH	1.40		
C ₆ H ₅ NH ₂	1.48		

次に、永久双極子をもつ系の配向分極率 α_p とよばれる量について説明する、電場がなくても、正負の電荷の重心がずれた原子配置をとる分子や基は永久双極子モーメントをもつ。以下では、この双極子モーメントを μ という記号で表すことにする。気体や液体がこのようなを含むとき、 μ はすべての方向に同等に向いているので、全体としての分極は出現しない。しかし、電場を印加すると、図 8-12 のように μ はその方向に配向する。そのため、 μ が熱擾乱により乱されるのを、電場によるトルクでどの程度抑えられるかということが問題となる。

いま、双極子間の相互作用がないとして、このような μ を含む系に電場 E を印加する。温度 T において、電場方向の双極子の平均値 $\langle \mu \rangle$ は古典統計力学を使って、

$$\langle \mu \rangle = \frac{\int_0^\pi \mu \cos \theta \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right) 2\pi \sin \theta d\theta}{\int_0^\pi \exp\left(\frac{\mu E \cos \theta}{kT}\right) 2\pi \sin \theta d\theta} \quad (8-37)$$

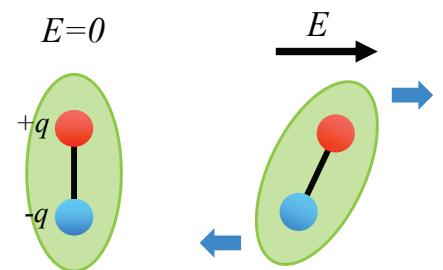


図 8-12 永久双極子の配向

で表される。この積分は $u = \mu E \cos \theta / kT$ という変数変換をすれば容易に実行できて、

$$\langle \mu \rangle = \mu \left(\coth v - \frac{1}{v} \right) \quad (8-38)$$

となる。なお $v = \mu E / kT$ であり、また $\coth v = (e^v + e^{-v}) / (e^v - e^{-v})$ は双曲正接の逆数である。ここで $\mu E / kT \ll 1$ として指数関数を 1 次の項まで打ち切って展開すると、最終的には

$$\langle \mu \rangle = \frac{\mu^2}{3kT} E \quad (8-39)$$

を得る。したがって配向分極率 α_p は

$$\alpha_p = \frac{\mu^2}{3kT} \quad (8-40)$$

となる。すなわち、温度が高いほど、熱擾乱による妨害のために電場の方向への分極はそろう難しいことを意味している。

以上をまとめると、物質の分極率 α は、一般に 3 種類の分極率の和 $\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_p$ として与えられるが、特に永久双極子を含む系の場合には、

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu^2}{3kT} \quad (8-41)$$

のように必ず温度に依存した形になる。

均質な誘電体での分極機構としては、電子分極（分極率 α_e ）、イオン分極（ α_i ）、配向分極（ α_p ）しか考えられないが、図 8-13 に示すような不均質な誘電体ではこれと全く異なる機構の分極が起こりうる。上記 3 種の分極は原子や分子、または固体や液体の中で局所的に束縛された電荷に基づくものであるが、誘電体中をイオン等の荷電粒子がある距離だけ移動（導電現象といえる）したのち、その不均質性のために特定の空間や界面にたまと、空間電荷あるいは界面電荷が生じ、これに基づいて分極が生じる。この分極を空間電荷分極あ

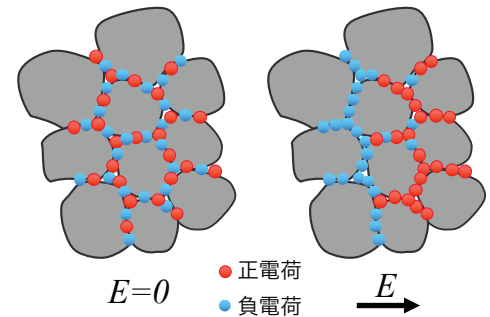


図 8-13 界面分極の配向

るいは界面分極という。例えばセラミックス焼結体は、多数の結晶の集まりからなり、材料内には多数の結晶粒界が存在する。その粒界には正負の空間電荷が蓄積されているが、外部電界が印加されると、正負の空間電荷は電界に対して互いに逆方向に移動し、それぞれ別々の粒界に補足されて、分極が生じる。この過程は、空間電荷の粒界から粒界への長距離移動と再補足といった現象を含み、よって電界に対する応答が遅くなる。空間電荷を考慮する場合、空間電荷の分極率を α_s とすると(8-41)式は

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu^2}{3kT} + \alpha_s \quad (8-42)$$

と書ける。

（５）分極の機構

前節で分極の微視的起源、つまりメカニズムについて説明した。各分極メカニズムにはそれぞれ規模（スケール）の違いがあり、これが次節で述べる誘電分散の機構に深く関わる。今一度、これら分極の機構について整理しておきたい。

① 電子分極

原子はその中心に位置する高密度の原子核と、その周囲に雲のように分布している電子から構成される。図 8-10 のように、外部電界のないときには、正電荷を帯びた原子核と負電荷を帯びた電子雲の重心は一致しており、この場合、分極は現れない。一方、外部電界を印加すると、電子雲は外部電界の方向とは逆向きに変位し、よって、正負の重心がずれ分極が生じる。この分極は電子雲の振動の時間スケール ($10^{-16} \sim 10^{-15}$ s) で起こる。

② イオン分極

イオン結晶中の正負イオンは、外部電界に対して互いに逆向きに変位し、正負の重心がずれ、分極が生じる。この分極は結晶の格子振動の時間スケール ($10^{-14} \sim 10^{-12}$ s) で生じる。

③ 配向分極

永久双極子を有する物質にみられる分極である。外部電界のないとき、各双極子は無秩序に配向しており、正味の分極は存在しない。外部電界が印加されると、電界の方向に双極子を配向させ、正味の分極が生じる。強誘電体は自発分極、すなわち永久双極子を有し、よって、この配向分極の寄与は大きい。この分極は永久双極子の回転の時間スケール $10^{-8} \sim 10^{-6}$ [s] で生じる。

④ 界面分極

誘電体が不均一の場合、異種物質間の境界に正負の電荷が蓄積される。例えば、セラミックスのような焼結体は、多数の結晶の集まりからなり、材料内には多数の結晶粒界が存在する。その粒界には正負の空間電荷が蓄積されているが、外部電界が印加されると、正負の空間電荷は電界に対し、互いに逆方向に移動し、それぞれ別々の粒界に捕捉されて、分極が生じる。この過程は空間電荷の粒界から粒界への長距離移動と再捕捉といった現象を含み、よって、電界に対する応答が遅くなる。この分極は $10^{-4} \sim 10^{-1}$ [s] の時間スケールで生じる。

(6) 誘電分散

誘電分散とは、誘電率が外部交流電界の周波数によって変化する現象をいう。具体的には、図 8-14 に示すように、交流電界の周波数の増加に対し、誘電率は階段状に減少する。これは、①、②、③、④の各しきい周波数のところで、それぞれ、界面分極、配向分極、イオン分極、電子分極が外部電

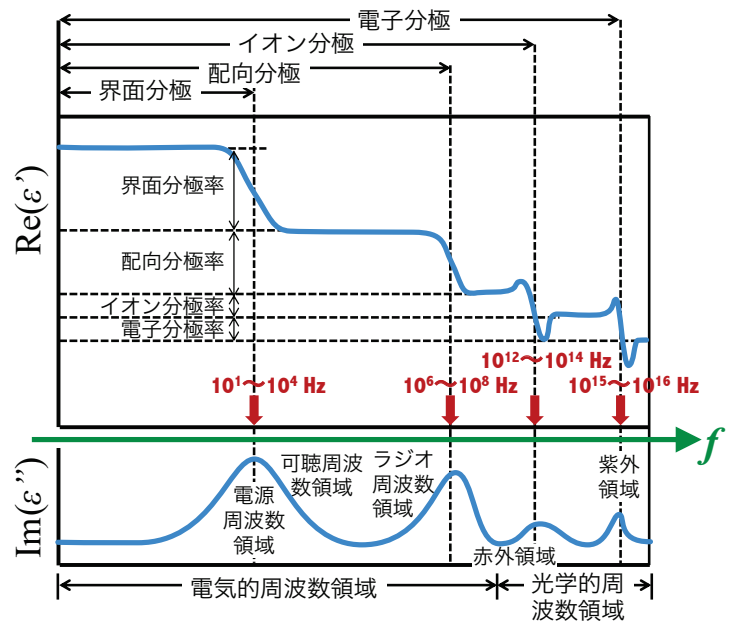


図 8-14 誘電率 ϵ' および誘電損失 ϵ'' の周波数による変化

界の変化に追従できなくなり、それらの分極の寄与が消失する分、誘電率が減少する。また、①～④のしきい周波数における誘電率変化の挙動は、電子及びイオン分極については、図 8-15 のような共鳴分散型であり、一方、配向及び界面分極については図 8-16 の緩和分散型となる。図 8-15 の共鳴分散型は、交流電界の振動数が、電子雲の振動、あるいは格子振動の固有振動数に一致するとき、いわゆる共振現象によって、それら振動の振幅が著しく増大する現象に基づく。

最後に 1 つ付記すれば、図 8-14 のような変化は電場を印加したときにピズ質の外形が変化しないという前提で描かれている。本章のはじめに記したように、電場を印加すれば結晶の外形が変形する圧電結晶では、機械的な共振がこれに加わることがある。

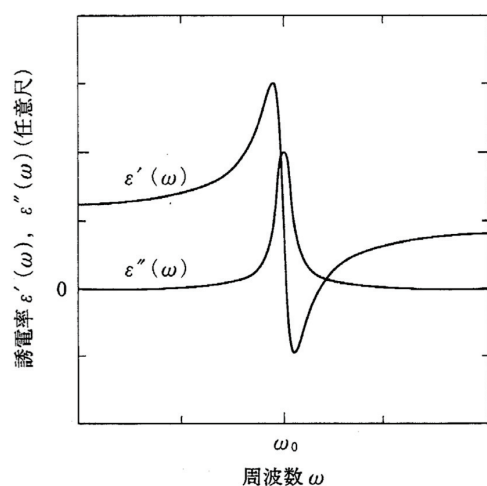


図 8-15 共鳴型の誘電分散

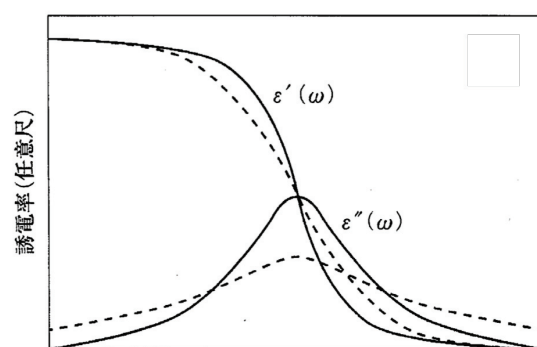


図 8-16 緩和型の誘電分散

【演習問題】

- 8-1) 4つの誘電分極の機構について、それぞれ説明せよ。
- 8-2) 電子分極率と単原子イオンの体積の関係について簡単に述べよ。
- 8-3) 誘電分散について、グラフと各分極機構が働いている領域を示すと共に、説明せよ。
- 8-4) 誘電分極の温度依存性について、分極の微視的機構の観点から述べよ。

【本章の参考文献】

- (3) 片山恵一ほか, “工学のための無機材料科学：セラミックスを中心に”, サイエンス社, (2006)
- (4) 高重 正明, “物質構造と誘電体入門”, 裳華房, (2003)
- (5) 一ノ瀬昇, “エレクトロセラミックス”, 技報堂出版, (1984)