

電子デバイス材料学 (ELECTRONICS DEVICES AND MATERIALS)

Atsunori KAMEGAWA

kamegawa@material.tohoku.ac.jp

亀川 厚則



TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

講義概要; 亀川担当 (SYLLABUS)

- 物質構造と誘電体の基礎
- 強誘電体と構造相転移
- 誘電体材料の材料設計とメタマテリアル
- 誘電体および強誘電体デバイス
- デバイス設計と製造プロセス

誘電体とは？

WHAT IS DIELECTRIC?

導電性より誘電性が優位な物質直流電圧
に対して電流を流しにくい絶縁体

TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

複素誘電率

COMPLEX PERMITTIVITY

印加電場, $E \Rightarrow$ 交流電場

$$E = E_0 e^{j\omega t}$$

電束密度, D

$$D = D_0 e^{j\omega t - \delta}$$

δ : 印加電場に対する異相の遅れ

$$D = \epsilon_0 \epsilon^* E$$

複素誘電率: ϵ^*

$$\epsilon^* = \epsilon' - j\epsilon''$$

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

$$\epsilon' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \cos \delta$$

$$\epsilon'' = \frac{D_0}{\epsilon_0 E_0} \sin \delta$$

$$\tan \delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$$

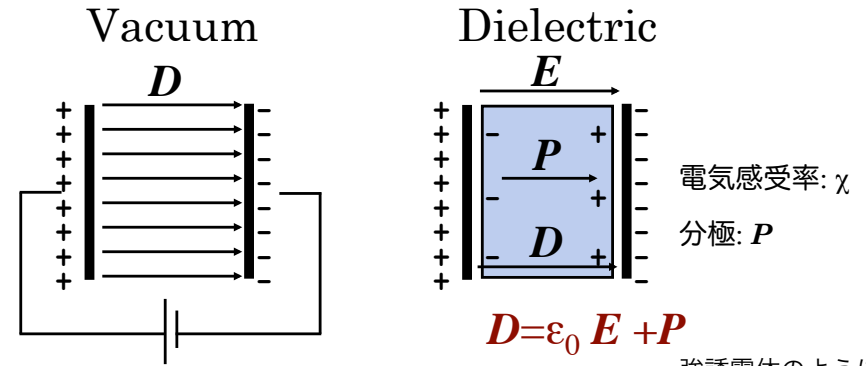
1秒間に単位体積あたりに誘電体が電場から受け取るエネルギー: W

$$W = \frac{1}{2} \omega \epsilon'' \epsilon_0 E_0^2$$

$$= \frac{1}{2} \omega \epsilon' \epsilon_0 E_0 \tan \delta^2$$

誘電分極

POLARIZATION OF DIELECTRIC



Relationship of electric displacement field, D and electric field, E

$$D = \epsilon_0 E$$

$$D = \epsilon_0 E + P$$

電気感受率: χ
分極: P
強誘電体のように線形関係にない場合は成立しない

$$P = \epsilon_0 \chi E$$

$$D = \epsilon_0 (1 + \chi) E$$

$$= \epsilon_r \epsilon_0 E$$

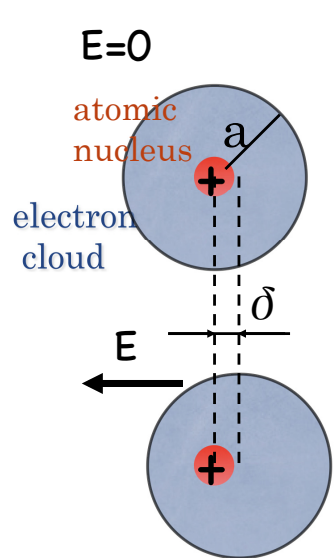
比誘電率: ϵ_r

TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

分極の機構 (ORIGINS OF POLARIZATION)

～電子分極 (ELECTRONIC POLARIZATION)～



電気双極子モーメント: μ_e

$$\mu_e = \alpha_e E$$

電子分極率: α_e

$$\alpha_e = 4\pi \epsilon_0 a^3$$

⇒原子体積に比例

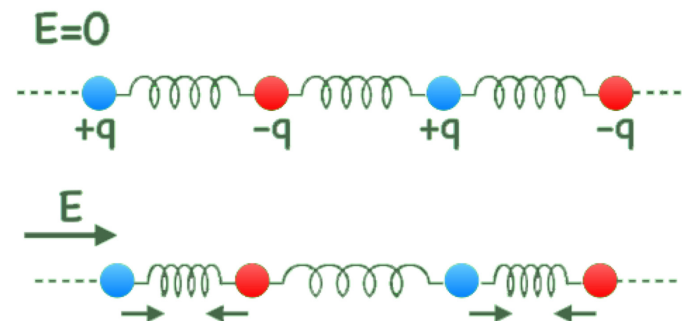
単原子イオンのイオン分極率 (10^{-24} cm^3)

| | | | | | | |
|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|------------------|-------|
| 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 | | | | |

Pauling's values

分極の機構 (ORIGINS OF POLARIZATION)

～イオン分極 (IONIC POLARIZATION)～



電気双極子モーメント: μ_i

$$\mu_i = \alpha_i E$$

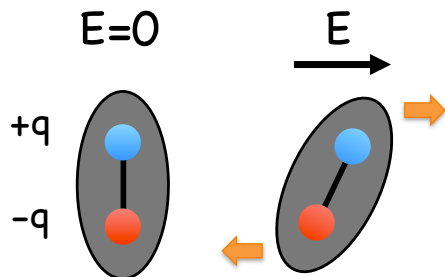
電子分極率: α_i

分極の機構 (ORIGINS OF POLARIZATION)

～配向分極 (DIPOLAR POLARIZATION)～

正負電荷の重心がずれた分子や基は永久双極子モーメント μ をもつ

- ◆ μ は熱運動により無秩序な方向分布
- ◆ 電界 E により配向



双極子モーメント μ と電場 E は古典統計力学的 (Boltzmann 分布則) に整理される

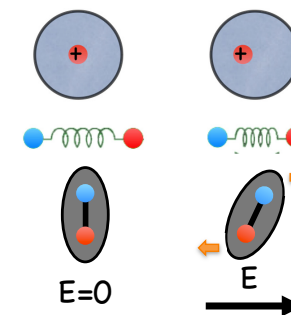
$$\alpha_p = \frac{\mu}{3kT}$$

⇒温度が高いほど、熱振動により分極はそろいきくい

The orientation is induced by electric field.

ORIGINS OF POLARIZATION

- 電子分極, α_e
- イオン分極, α_i
- Ionic Crystals, NaCl
- 配向分極, α_o
- Polar Molecules, HCl
- 空間電荷分極, α_s



The total polarizability of the dielectric:

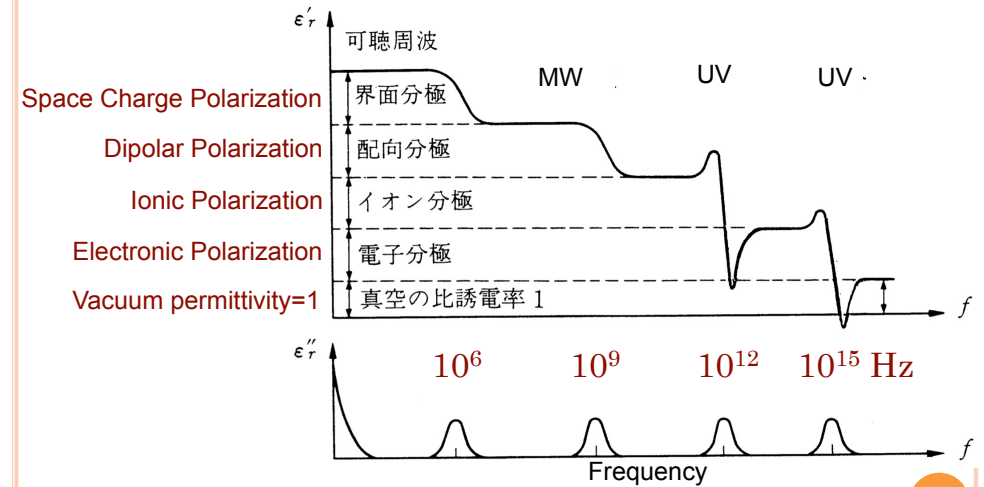
$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \alpha_o + (\alpha_s)$$

$$\alpha = \alpha_e + \alpha_i + \frac{\mu}{3kT}$$

TODAY'S TOPICS

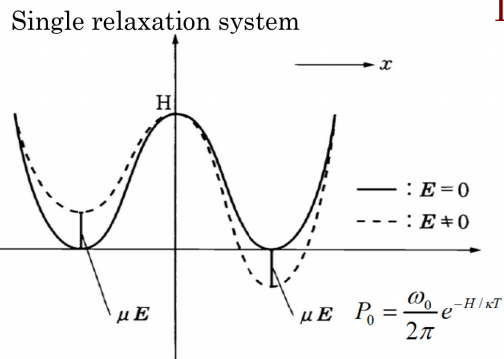
1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

DIELECTRIC DISPERSION ~ DIELECTRIC SPECTROSCOPY ~



誘電率が周波数によって変化⇒誘電分散

RELAXATION TYPE DISPERSION



The energy barrier for the relaxation type dielectric dispersion.

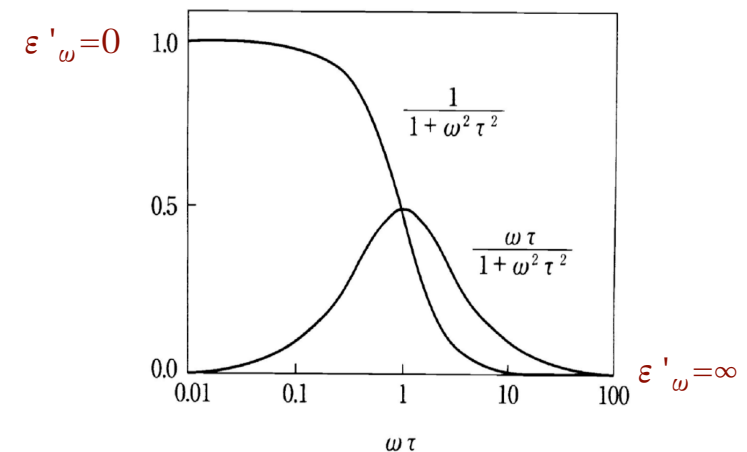
Debye relaxation equations

$$\begin{aligned} \epsilon^*(\omega) &= \epsilon(\infty) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + i\omega\tau} \\ \epsilon'(\omega) &= \epsilon(\omega) + \frac{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)}{1 + \omega^2\tau^2} \\ \epsilon''(\omega) &= \frac{\{\epsilon(0) - \epsilon(\infty)\}\omega\tau}{1 + \omega^2\tau^2} \end{aligned}$$

τ : relaxation time

緩和型分散

RELAXATION TYPE DISPERSION



Relaxation spectra of relative dielectric constant, conductivity, and loss factor for a simple relaxation process with a single relaxation.

配位型の分極で発現⇒配向分極

共鳴型分散

RESONANCE TYPE DISPERSION

Resonance effects:

the rotations or vibrations of atoms, ions, or electrons.

$$\varepsilon^*(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}\omega_0^2}{\omega_0^2 - \omega^2 + i\Gamma\omega^2}$$

$$\varepsilon'(\omega) = \varepsilon(\infty) + \frac{\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}\omega_0^2(\omega_0^2 - \omega^2)}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}$$

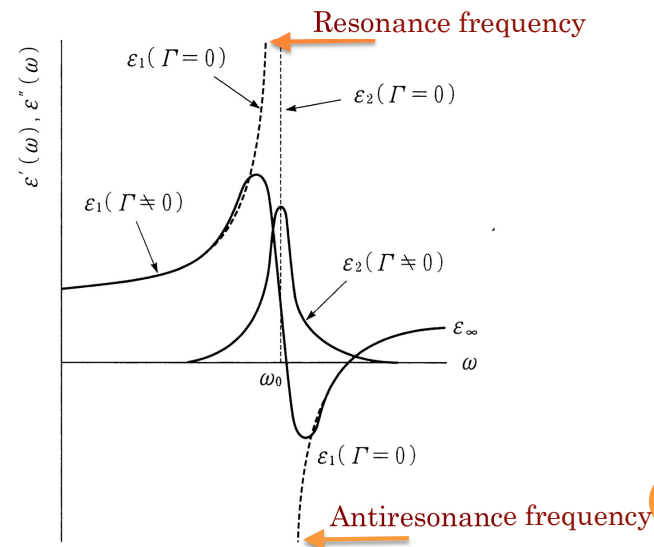
$$\varepsilon''(\omega) = \frac{\{\varepsilon(0) - \varepsilon(\infty)\}\omega_0^2\Gamma\omega}{(\omega_0^2 - \omega^2)^2 + \Gamma^2\omega^2}$$

変位型の方極で発現⇒電子分極, イオン分極

TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

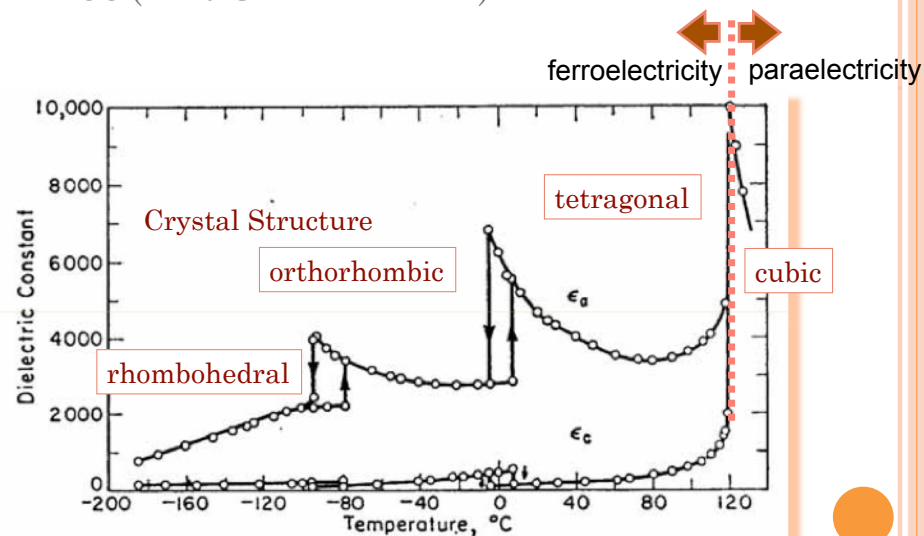
RESONANCE TYPE DISPERSION



Frequency response near resonance of a dielectrics.

チタン酸バリウム

BATIO3 (BARIUM TITANATE)

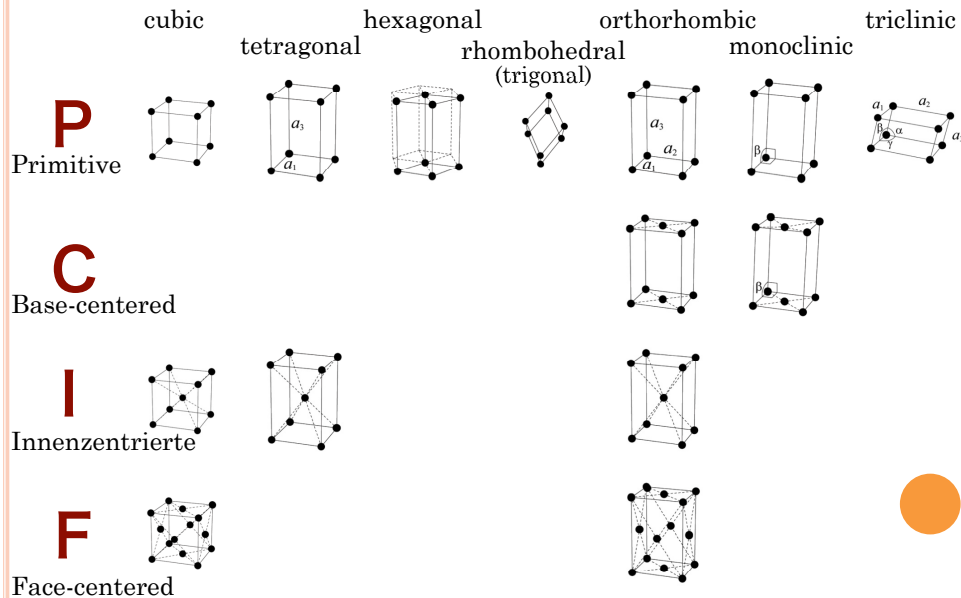


TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

ブラベー格子

THE 14 BRAVAIS LATTICE



結晶系

THE 7 CRYSTAL SYSTEMS

| | | |
|--------------|---|-------------------|
| Cubic | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a = b = c$ |
| Tetragonal | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a = b \neq c$ |
| Hexagonal | $\alpha = \beta = 90^\circ; \gamma = 120^\circ$ | $a = b; c$ |
| Rhombohedral | $\alpha = \beta = \gamma \neq 90^\circ$ | $a = b = c$ |
| Orthorhombic | $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ | $a < b < c$ |
| Monoclinic | $\alpha = \gamma = 90^\circ, \beta \neq 90^\circ$ | $c \leq a, b$ |
| Triclinic | $\alpha \neq 90^\circ, \beta \neq 90^\circ, \gamma \neq 90^\circ$ | $c \leq a \leq b$ |

結晶は 7 晶系と 3 2 晶族

なぜ 3 2 晶族？

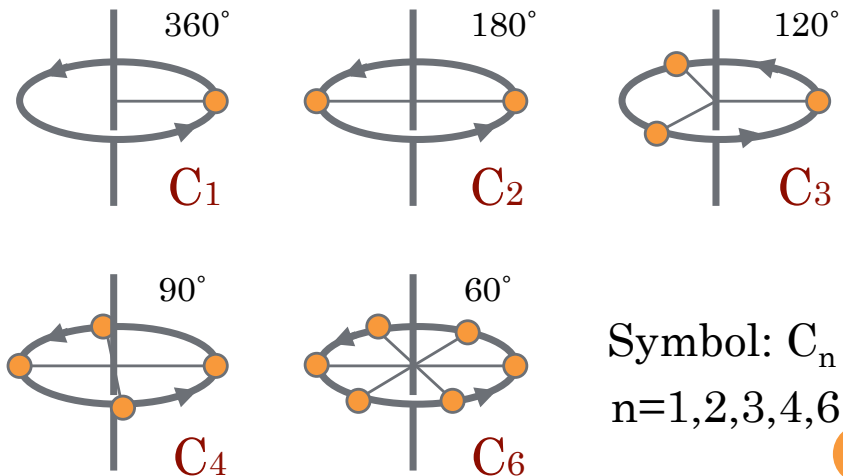
TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

対称操作(回転)

ROTATION SYMMETRY

回転軸による対称操作



Rotation by $360^\circ/n$ or $2\pi/n$ about a rotation axis

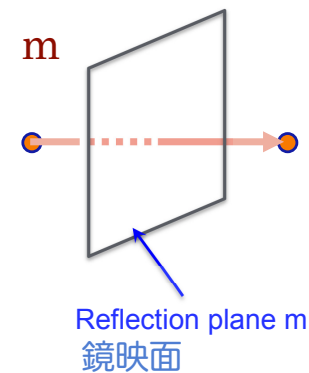
SYMMETRY OPERATIONS

- Rotation 回転(5種類)
- Reflection 鏡映(反射)
- Inversion 反転
- Rotatory inversion 回反
- Rotatory reflection 回映

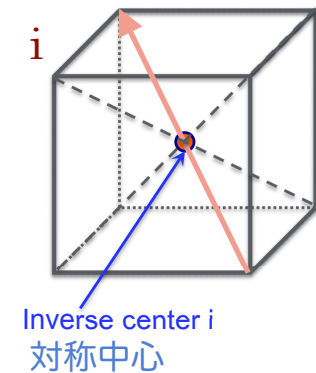
対称操作(鏡映と反転)

REFLECTION AND INVERSION SYMMETRY

鏡映: m (or σ)



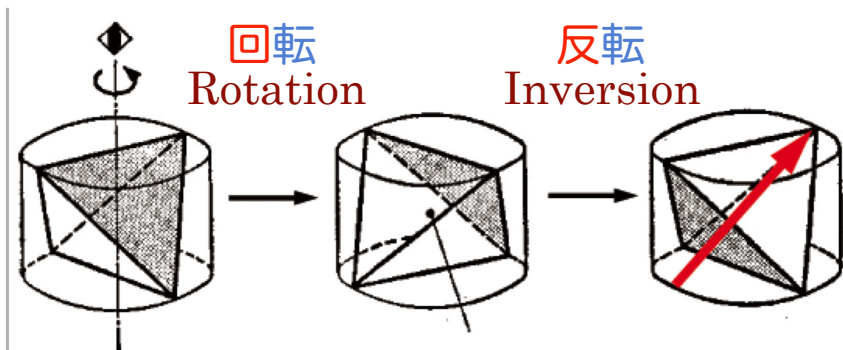
反転: i (or I)



対称操作(回反)

ROTATORY INVERSION SYMMETRY

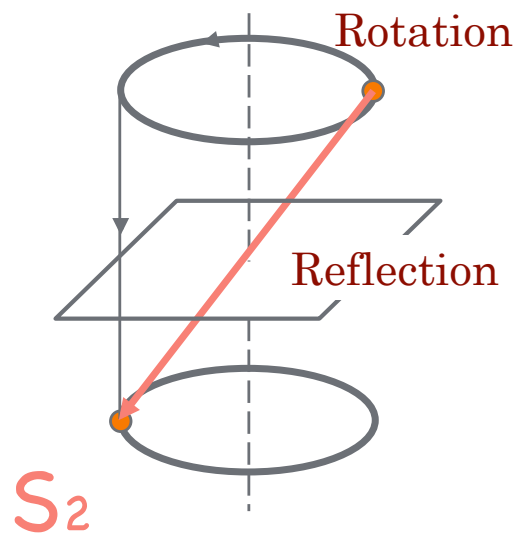
正四面体における4回転の回反操作 \bar{C}_4



「1回の回反」と「反転」は同義
 「2回の回反」と「鏡映」は同義

対称操作(回映)

ROTATORY REFLECTION SYMMETRY



$S_1 = m$
 $S_2 = i$
 $S_3 = C_3 + m$
 $S_6 = C_3 + i$

結晶で可能な対称要素

SYMMETRY ELEMENT IN CRYSTALLOGRAPHY

- 対称回転軸要素 恒等: $E = C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$
- 対称回反軸要素 $\bar{C}_3, \bar{C}_4, \bar{C}_6$
- 対称回映軸要素 S_3, S_4, S_6
- 鏡映面要素 m
- 対称中心要素 i

HERMANN-MAUGUIN NOTATION

~ INTERNATIONAL SYMBOL ~

| | Schoenflies Symbols | International Symbols |
|----------------------------|-----------------------------------|-----------------------|
| ○ Rotation axis | C_1, C_2, C_3, C_4, C_6 | $1, 2, 3, 4, 6$ |
| ○ Rotation Inversion axis | $\bar{C}_3, \bar{C}_4, \bar{C}_6$ | $3, 4, 6$ |
| ○ Rotation Reflection axis | S_3, S_4, S_6 | $3/m, 4/m, 6/m$ |
| ○ Reflection plane | m | m |
| ○ Inversion center | i | 1 |

There are **the 13 symmetry elements** in crystals.

結晶点群 (晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann-Maugum |
|-------|---------------------|----------------|
| Cubic | O_h | $m\bar{3}m$ |
| | O | 432 |
| | T_d | $\bar{4}3m$ |
| | T_h | $m\bar{3}$ |
| | T | 23 |

O (octahedron) :

The group has the symmetry of an octahedron (or cube), with (O_h) or without (O) improper operations (those that change handedness).

T (tetrahedron)

The group has the symmetry of a tetrahedron. T_d includes improper operations, T excludes improper operations, and T_h is T with the addition of an inversion.

結晶点群 (晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann-Maugum |
|------------|---------------------|----------------|
| Tetragonal | D_{4h} | $4/mmm$ |
| | D_4 | 422 |
| | D_{2d} | $\bar{4}2m$ |
| | C_{4v} | $4mm$ |
| | C_{4h} | $4/m$ |
| | S_4 | $\bar{4}$ |
| | C_4 | 4 |

S_n (Spiegel):

The group that contains only an n-fold rotation-reflection axis.

D_n (dihedral):

The group has an n-fold rotation axis plus a twofold axis perpendicular to that axis. D_{nh} has, in addition, a mirror plane perpendicular to the n-fold axis. D_{nd} has, in addition to the elements of D_n , mirror planes parallel to the n-fold axis.

C_n (cyclic):

The group has an n-fold rotation axis. C_{nh} is C_n with the addition of a mirror (reflection) plane perpendicular to the axis of rotation. C_{nv} is C_n with the addition of a mirror plane parallel to the axis of rotation.

結晶点群 (晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann-Maugum |
|-----------|---------------------|----------------|
| Hexagonal | D_{6h} | $6/mmm$ |
| | D_6 | 622 |
| | D_{3h} | $6m2$ |
| | C_{6v} | $6mm$ |
| | C_{6h} | $6/m$ |
| | C_{3h} | $\bar{6}$ |
| | C_6 | 6 |

Subscripts (h, v, d, i)

h: Horizontal reflection plane - passing through the origin and perpendicular to the axis with the 'highest' symmetry.

v: Vertical reflection plane - passing through the origin and the axis with the 'highest' symmetry.

d: Diagonal or dihedral reflection in a plane through the origin and the axis with the 'highest' symmetry, but also bisecting the angle between the twofold axes perpendicular to the symmetry axis.

i: inverse

結晶点群 (晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann-Maugum |
|--------------|---------------------|----------------|
| Rhombohedral | D_{3d} | $\bar{3}m$ |
| | D_3 | 32 |
| | C_{3v} | $3m$ |
| | C_{3i} | $\bar{3}$ |
| | C_3 | 3 |
| Orthorhombic | D_{2h} | mmm |
| | D_2 | 222 |
| | D_{2v} | $mm2$ |

結晶点群(晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann-Maugum |
|------------|---------------------|----------------|
| Monoclinic | C_{2h} | 2/m |
| | C_S | m |
| | C_2 | 2 |
| Triclinic | C_i | $\bar{1}$ |
| | C_1 | 1 |

There are the 32 point group types.

Compound symmetry: screw axis and glide plane symmetry operations

The 230 unique space groups describing all possible crystal symmetries

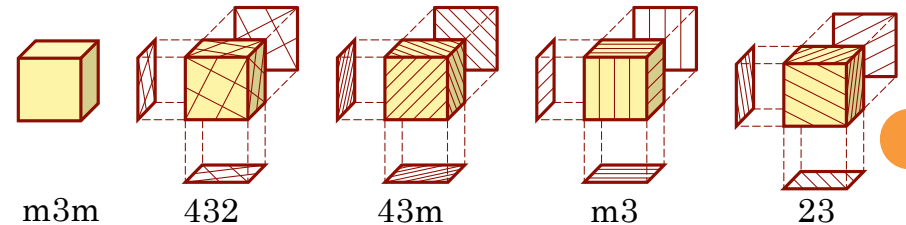
TODAY'S TOPICS

1. 誘電体とは？
2. 物質の誘電性と誘電分散
 - 固体の電気分極と誘電率
 - 電気双極子の種類と分極率
 - 誘電分散（緩和型と共鳴型）
3. 物質構造と結晶の対称性
 - 結晶系とブラベー格子
 - 結晶の対称操作と点群
 - 結晶の対称性と極性結晶

立方晶系と晶族

POINT GROUPS OF CUBIC SYSTEM

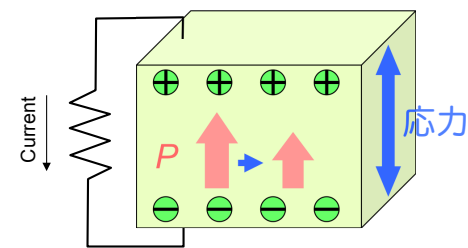
| | Schönflies Notation | Hermann-Maugum |
|-------|---------------------|----------------|
| Cubic | O_h | m3m |
| | O | 432 |
| | T_d | $\bar{4}3m$ |
| | T_h | m3 |
| | T | 23 |



圧電性と対称中心

PIEZOELECTRICITY AND CENTER OF SYMMETRY

圧電性 (Piezoelectricity) : 圧力 (力) を加えると、圧力に比例した分極 (表面電荷) が現れる現象



Notice : 圧電効果は応力に対する線形効果であり、非線形の電歪とは異なる。

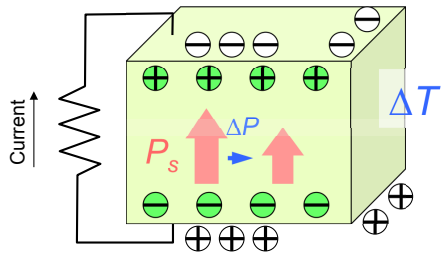
応力により結晶における電荷移動が起こる

中心対称性を持たない20晶族(O族(432群)を除く)

焦電性と自発分極

PYROELECTRICITY AND SPONTANEOUS POLARIZATION

焦電性：自発分極が温度に依存



$$\Delta P_i = p_i \Delta T$$

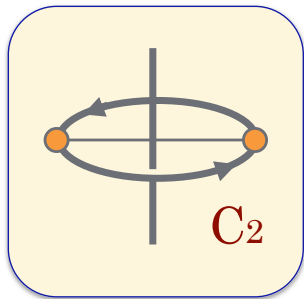
焦電係数:
pyroelectric coefficient

焦電性を発現する結晶は、単位格子セルに双極子を有し、
自発分極が生じる

結晶における自発分極の期限はなにか？

極性ベクトルと対称操作 (POLAR VECTOR AND SYMMETRY OPERATION)
~ PYROELECTRICITY AND SPONTANEOUS POLARIZATION ~

2-fold symmetry $C_2 : (x, y, z) \Rightarrow (-x, -y, z)$



$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P_1 \\ -P_2 \\ P_3 \end{bmatrix}$$

von Neumann's theorem : $P'_i = P_i$
対称操作による座標変換 テンソル成分不変

$$P_1 = P_2 = 0, P_3 \neq 0$$

Component of polar vector; $(0, 0, z)$
⇒ Occurrence of Spontaneous polarization

極性ベクトル

POLAR VECTOR

極性ベクトル

(デカルト数学) 座標系の基底を右手系から左手系に、
もしくは左手系から右手系に変換しても向きを変えない
ベクトル

力, 速度, 位置など、物理的に実体のあるベクトル



軸性ベクトル

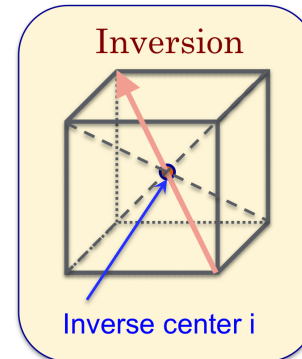
座標系の基底を右手系から左手系に、もしくは左手系から右手系に
変換したとき、ベクトルの向きも一緒に変わってしまうベクトル

力のモーメント, 角速度などが軸性ベクトル

一般に、2つのベクトルの外積の向きは、座標系を右手系にするか
左手系にするかによって変わるため、外積の形で定義される物理量
は全て軸性ベクトル。

極性ベクトルと対称操作 (POLAR VECTOR AND SYMMETRY OPERATION)
~ PYROELECTRICITY AND SPONTANEOUS POLARIZATION ~

Inverse symmetry $i : (x, y, z) \Rightarrow (-x, -y, -z)$



$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P_1 \\ -P_2 \\ -P_3 \end{bmatrix}$$

von Neumann's theorem : $P'_i = P_i$
対称操作による座標変換 テンソル成分不変

$$P_1 = P_2 = P_3 = 0$$

対称中心を持つということは、自発分極を発現しない

POLAR VECTOR AND SYMMETRY OPERATION
 ~ 10 POINT GROUPS IS POLAR ~

| 点群 (対称操作) | 極性ベクトルの成分 |
|----------------------------|-----------------|
| 2, 2m, 3, 3m, 4, 4m, 6, 6m | 0, 0, p_3 |
| m | $p_1, p_2, 0$ |
| 1 | p_1, p_2, p_3 |

↓
 自発分極の成分
 焦電係数の成分

結晶点群 (晶族)
 POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann -Maugum | Inversion Center | Polar Vector |
|-------|---------------------|-----------------|------------------|--------------|
| Cubic | O_h | m3m | √ | 0 |
| | O | 432 | - | 0 |
| | T_d | $\bar{4}3m$ | - | 0 |
| | T_h | m3 | √ | 0 |
| | T | 23 | - | 0 |

誘電体の性質 PIEZOELECTRICITY,
 PYROELECTRICITY AND FERROELECTRICITY

圧電性

中心対称性を持たない20晶族(O族(432群)を除く)

焦電性

極性ベクトルを持つ10晶族(自発分極を有する)

強誘電性

自発分極が電界の印加により反転できる

結晶点群 (晶族)
 POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann -Maugum | Inversion Center | Polar Vector |
|------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------|
| Tetragonal | D_{4h} | 4/mmm | √ | 0 |
| | D_4 | 422 | - | 0 |
| | D_{2d} | $\bar{4}2m$ | - | 0 |
| | C_{4v} | 4mm | - | (0, 0, z) |
| | C_{4h} | 4/m | √ | 0 |
| | S_4 | $\bar{4}$ | - | 0 |
| | C_4 | 4 | - | (0, 0, z) |

結晶点群(晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann -Maugum | Inversion Center | Polar Vector |
|-----------|---------------------|-----------------|------------------|--------------|
| Hexagonal | D_{6h} | 6/mmm | √ | 0 |
| | D_6 | 622 | - | 0 |
| | D_{3h} | 6m2 | - | 0 |
| | C_{6v} | 6mm | - | (0, 0, z) |
| | C_{6h} | 6/m | √ | 0 |
| | C_{3h} | $\bar{6}$ | - | 0 |
| | C_6 | 6 | - | (0, 0, z) |

結晶点群(晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann -Maugum | Inversion Center | Polar Vector |
|--------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------|
| Rhombohedral | D_{3d} | $\bar{3}m$ | √ | 0 |
| | D_3 | 32 | - | 0 |
| | C_{3v} | 3m | - | (0, 0, z) |
| | C_{3i} | $\bar{3}$ | √ | 0 |
| | C_3 | 3 | - | (0, 0, z) |
| Orthorhombic | D_{2h} | mmm | √ | 0 |
| | D_2 | 222 | - | 0 |
| | D_{2v} | mm2 | - | (0, 0, z) |

結晶点群(晶族)

POINT GROUPS

| | Schönflies Notation | Hermann -Maugum | Inversion Center | Polar Vector |
|------------|---------------------|-----------------|------------------|--------------|
| Monoclinic | C_{2h} | 2/m | √ | 0 |
| | C_s | m | - | (x, 0, z) |
| | C_2 | 2 | - | (0, 0, z) |
| Triclinic | C_i | 1 | √ | 0 |
| | C_1 | $\bar{1}$ | - | (x, y, z) |

There are the 32 point group types.

Compound symmetry: screw axis and glide plane symmetry operations

The 230 unique space groups describing all possible crystal symmetries

FOR YOUR ADVANCED STUDY

International Tables for Crystallography,
Volume A: Space Group Symmetry



Solid State Physics (Hardcover)
by Gerald Burns

