

セラミックス材料学2019 (9回目)  
セラミックス材料の機能：  
結晶構造と誘電性

亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp



# 結晶構造について (第3回の復習)

## 晶系 (結晶系) とブラベー格子の関係

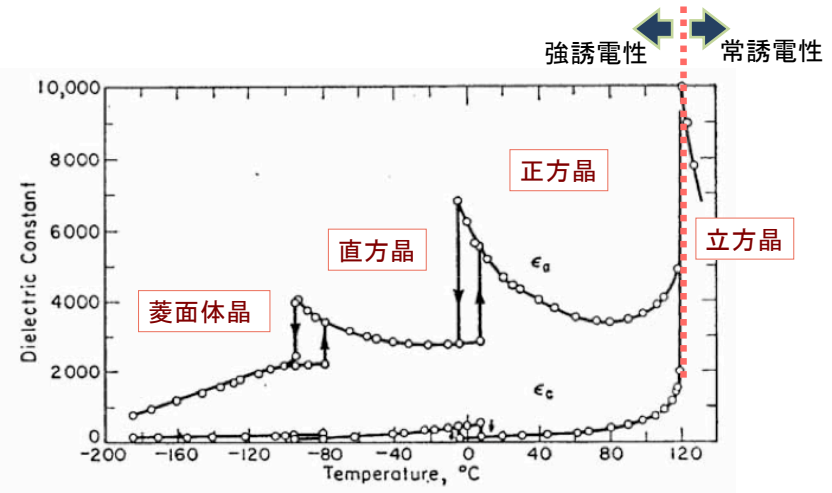
	立方晶	正方晶	六方晶	菱面体晶	直方晶	単斜晶	三斜晶
<b>P</b> 単純							
<b>C</b> 底心							
<b>I</b> 体心							
<b>F</b> 面心							

7つの晶系  
晶系とは、必須の対称要素によって分類される単位格子形状の種類

14種類のブラベー格子  
ブラベー格子とは、なるべく小さい体積で、軸の長さの和が最も小さく、結晶のもつ対称要素と格子の形状を一致させた単位格子のこと

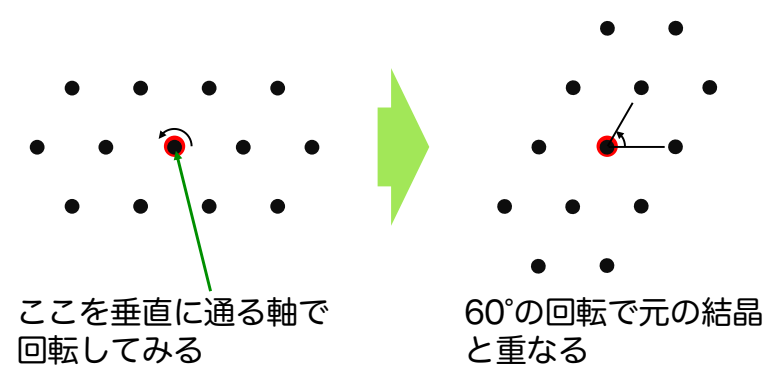
結晶構造を記述するには不十分。

## BaTiO<sub>3</sub>の逐次相変態と誘電性



誘電性と結晶構造に大きな関係

## 結晶構造と対称性



このような対称性は結晶の性質を整理・理解するのに役立つ

# 対称性

ある図形に一定の操作を施して得られる新しい図形が元の図形に合わさるとき、図形は対称性を持つといい、その操作を対称操作という。

$$\begin{pmatrix} x' \\ y' \\ z' \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & a_{13} \\ a_{21} & a_{22} & a_{23} \\ a_{31} & a_{32} & a_{33} \end{pmatrix} \begin{pmatrix} x \\ y \\ z \end{pmatrix} + \begin{pmatrix} u \\ v \\ w \end{pmatrix}$$

$$\vec{r}' = A\vec{r} + \vec{u}$$

回転・反転・鏡映操作  
点対称性

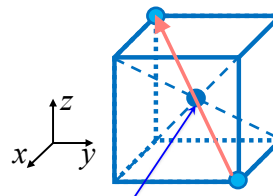
並進操作

$$\vec{u} = u\vec{a} + v\vec{b} + w\vec{c}$$

$u, v, w$ : 整数

# 対称操作 (SYMMETRY OPERATIONS)

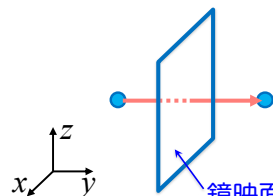
反転(inversion),  $i$   $\bar{1}$



対称中心,  $i$   $\bar{1}$

$$A = \begin{pmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{pmatrix}$$

鏡映 (reflection),  $m$  (or  $\sigma$ )  $m$



鏡映面,  $m$   $m$

y面での鏡映

$$A = \begin{pmatrix} 1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

# 対称操作と記号

対称操作 Schoenflies 記号

国際表記  
(Hermann-Mauguin 記号)

○反転  $i$

$\bar{1}$

○鏡映  $m$

$m$

○回転  $C_1, C_2, C_3, C_4, C_6$

$1, 2, 3, 4, 6$

○回反  $\bar{C}_3, \bar{C}_4, \bar{C}_6$

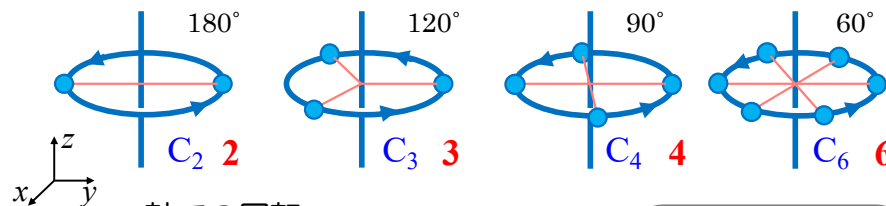
$\bar{3}, \bar{4}, \bar{6}$

○回映  $S_3, S_4, S_6$

$3/m, 4/m, 6/m$

# 対称操作

回転 (rotation),  $C_n$  ( $n=1, 2, 3, 4, 6$ )  $2, 3, 4, 6$

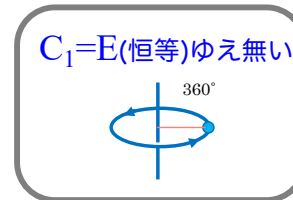


z軸での回転

$$A = \begin{pmatrix} \cos \varphi & -\sin \varphi & 0 \\ \sin \varphi & \cos \varphi & 0 \\ 0 & 0 & 1 \end{pmatrix}$$

$$\varphi = 2\pi/n$$

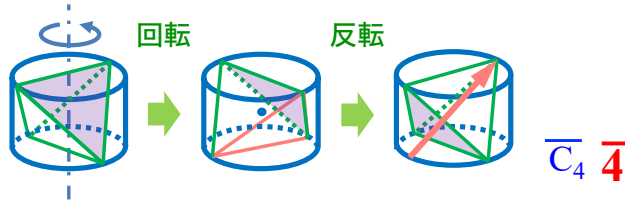
$C_1 = E$  (恒等) ゆえ無い



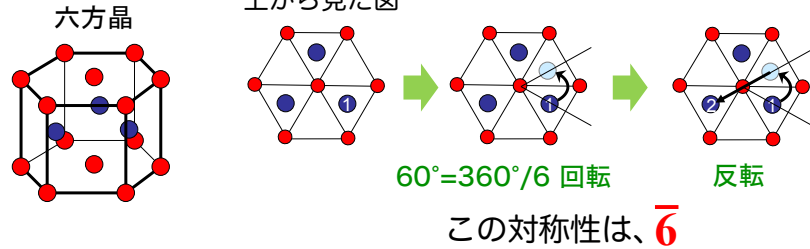
$n$ : 次数 ( $n$ 回操作すると元に戻る)  
結晶では  $n=2, 3, 4, 6$  のみ可能

# 対称操作

回反 (Rotatory inversion),  $\overline{C}_n$  (n=3, 4, 6)  $\overline{3}, \overline{4}, \overline{6}$



回反の例



# 結晶の対称操作 (国際記法)

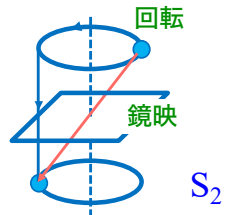
鏡映・反転・回転・回反を最大3つの軸に対し行う。  
必ずしも直交する必要は無い。

結晶の対称性に対する国際記法 (Hermann-Mauguin記号)

- ①  $n_1 n_2 n_3$  (ex)  $422$  主軸: 4回転  
2番目の軸: 2回軸  
3番目の軸: 2回軸  
 3番目の軸  
2番目の軸  
主軸に対する回転の次数  
(最も対称性の高い軸)
- ② 軸に垂直な鏡映面がある  
場合には  $\frac{n}{m}$  と記す。 (ex)  $\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$
- ③  $\frac{1}{m} = \overline{2}$  を  $m$  と記す。 (ex)  $\overline{4} 3m$

# 対称操作

回映 (Rotatory reflection),  $S_n$  (n=3, 4, 6)



$S_1 = m$   
 $S_2 = i$

等価な操作があるので  
実際にはない操作

$S_3 = C_3 + m$   
 $S_4 = C_4 + m$   
 $S_6 = C_3 + I$   
 $= C_6 + m$

組み合わせで記述  
でき、独立した  
操作ではない為、  
H-M記号では以下  
のように扱う。

国際記法 (Hermann-Mauguinの表記法)

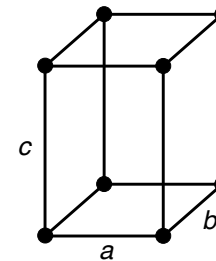
回転軸,  $n(C_n)$  に垂直な鏡映面,  $m$   
がある場合には  $n/m$  と記す

S記号 H-M記号

$S_3 \Rightarrow 3/m$   
 $S_4 \Rightarrow 4/m$   
 $S_6 \Rightarrow 6/m$

例

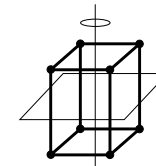
正方晶



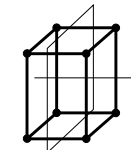
$a=b \neq c$   
 $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$

対称性

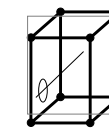
$\frac{4}{m} \frac{2}{m} \frac{2}{m}$



主軸の周りに4回転  
主軸に垂直な鏡映面  
 $\frac{4}{m}$



2番目の軸の周りに2回転  
2番目の軸に垂直な鏡映面  
 $\frac{2}{m}$



3番目の軸の周りに2回転  
3番目の軸に垂直な鏡映面  
 $\frac{2}{m}$

# 晶族 (結晶族) と結晶系

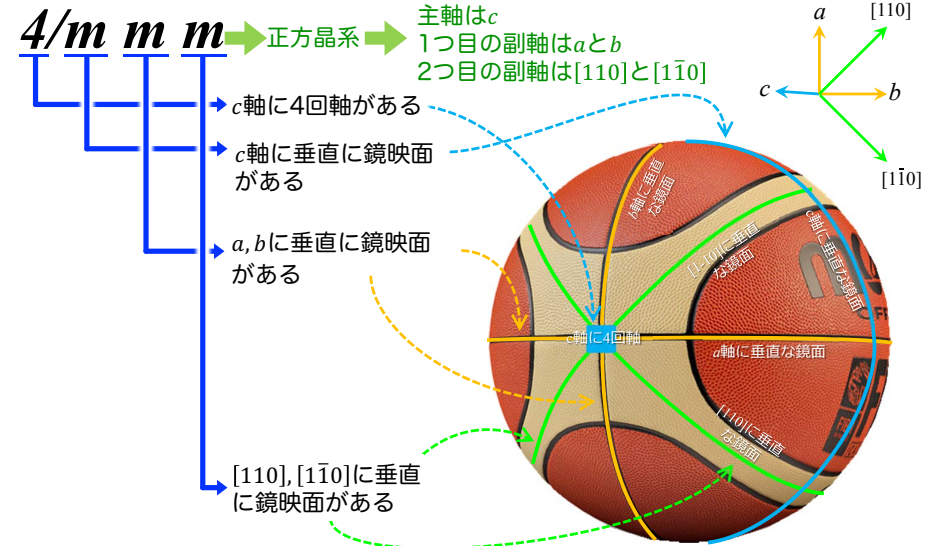
回転操作 : 1, 2, 3, 4, 6

回反操作 : 1 (=i), 2 (=m), 3 (3·i), 4, 6

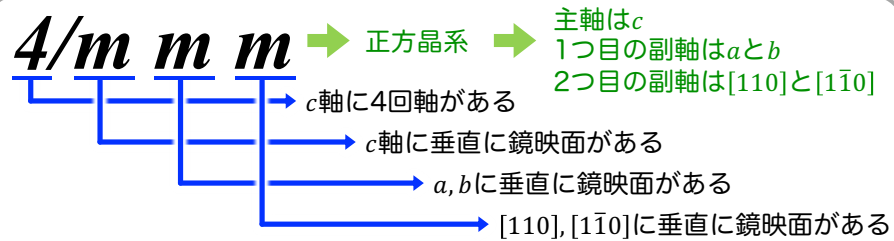
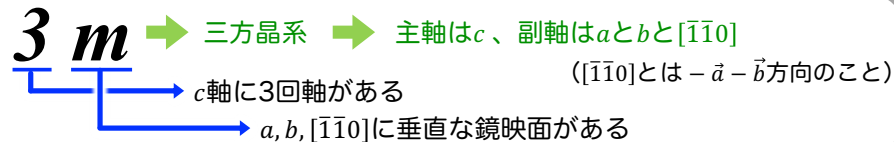
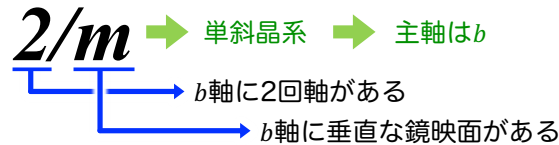
これらを、結晶構造として実際に存在する組み合わせを考えると、各結晶系ごとに、合計**32種類の晶族** (結晶族) に分類できる。

結晶系	晶族 (点群表記)
三斜晶	1, $\bar{1}$
単斜晶	2, m, 2/m
斜方晶	222, mm2, mmm
正方晶	4, $\bar{4}$ , 4/m, 422, 4mm, $\bar{4}2m$ , 4/mmm
三方晶	3, $\bar{3}$ , 32, 3m, $\bar{3}m$
六方晶	6, $\bar{6}$ , 6/m, 622, 6mm, $\bar{6}2m$ , 6/mmm
立方晶	23, $m\bar{3}$ , 432, $\bar{4}3m$ , $m\bar{3}m$

# バスケットボールの対称性

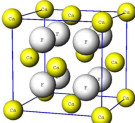
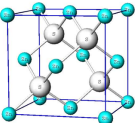


# 点群表記の読み方



# 立方晶の晶族

結晶に現れる対称性は、**対称要素の組合せ32種類**であり、これを**晶族** (または**点群**) という。点群はSchönfliesの記号、あるいはHermann-Maugumの記号で表す。

	Schönflies Notation	Hermann-Maugum	
	$O_h$	m3m	 CaF <sub>2</sub>
	O	432	$F_{m\bar{3}m}$
Cubic	$T_d$	$\bar{4}3m$	 ZnS
	$T_h$	m3	
	T	23	

周期性をもつ隣の単位格子への平行移動を考えに入れると、新しい対称要素の螺旋軸と映進面がある。結晶系、点群、ブラベ格子、螺旋軸、映進面の結晶構造において許される組合せは**230種に限定され、空間群とよばれる。**

# 誘電体の性質と結晶の対称性

## 誘電体

**圧電体** 中心対称性を持たない20晶族(O族(432群)を除く)

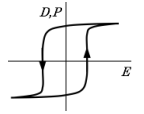
応力を加えることにより分極（および電圧）が生じる  
逆に電圧を印加することで応力および変形が生じる

**焦電体** 極性ベクトルを持つ10晶族(自発分極を有する)

自発分極を有する。  
(微小な) 温度変化に応じて分極（および電圧）が生じる

**強誘電体**

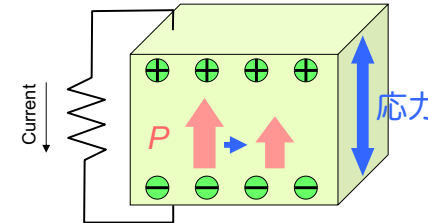
外部からの電界によって自発分極の方向を反転させることのできるもの  
分極が外部電場に対するヒステリシス特性を示す



# 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)

# 圧電性・焦電性と結晶の対称性 (晶族)

極性	対称中心	晶族数	結晶形										
			立方		六方		正方		菱面体(三方)		斜方	単斜	三斜
非極性結晶 (22)	有 (11)	11	m3m	m3	6/mmm	6/m	4/mmm	4/m	$\bar{3}m$	$\bar{3}$	mmm	2/m	$\bar{1}$
	無 (21)	22	432 43m	23	622 6m2	$\bar{6}$	422 $\bar{4}2m$	$\bar{4}$	32		222		
極性結晶 (10)		10			6mm	6	4mm	4	3m	3	mm2	2 m	1

圧電性結晶

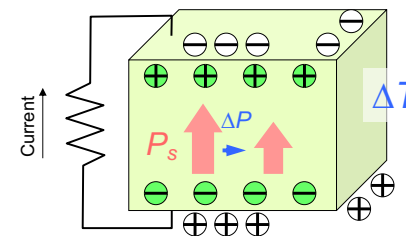
焦電性結晶

➡ 極性ベクトルを持つ

# 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

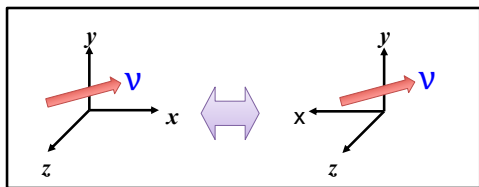
焦電性を発現する結晶は、単位格子セルに双極子を有し、  
自発分極が生じる

結晶における自発分極の起源：極性（ベクトル）

# 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

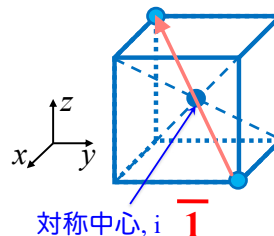
座標系の基底を右手系から左手系に、もしくは左手系から右手系に変換したとき、ベクトルの向きも一緒に変わってしまうベクトル  
力のモーメント, 角速度などが軸性ベクトル  
一般に、2つのベクトルの外積の向きは、座標系を右手系に取るか左手系に取るかによって変わるため、外積の形で定義される物理量は全て軸性ベクトル。

# 極性ベクトルと対称操作

三斜晶系  $\bar{1}(i)$  について、対称中心の有無と極性ベクトルを調べる。

この晶系に含まれる対象操作

- 対称中心が1つ:  $I \quad (x, y, z) \Rightarrow (-x, -y, -z)$



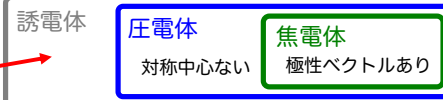
$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -1 & 0 & 0 \\ 0 & -1 & 0 \\ 0 & 0 & -1 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} P_1 \\ P_2 \\ P_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} -P_1 \\ -P_2 \\ -P_3 \end{bmatrix}$$

ノイマン則より:  $P'_i = P_i$

対称操作による座標変換 テンソル成分不変

$P_1 = P_2 = P_3 = 0$  極性ベクトルを持たない  
⇒ 自発分極は発現しない。

対称中心を持つ結晶構造は、  
自発分極を発現しない

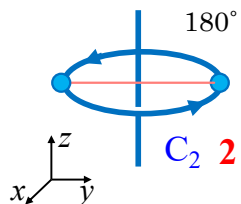


# 極性ベクトルと対称操作

単斜晶系  $2(C_2)$  について、対称中心の有無と極性ベクトルを調べる。

この晶系に含まれる対象操作

- 2回回転軸が1つ:  $2 \quad (x, y, z) \Rightarrow (-x, -y, z)$
- 対称中心はない



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

ノイマン則より:  $P'_i = P_i$

対称操作による座標変換 テンソル成分不変

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

極性ベクトルの要素:  $(0, 0, z)$   
⇒ 自発分極が発現する。

# 晶系 (対称操作) と極性ベクトル

晶系 (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
立方晶系	$O_h$	m3m	√	0
	$O$	432	-	0
	$T_d$	$\bar{4}3m$	-	0
	$T_h$	m3	√	0
	$T$	23	-	0

26

## 結晶点群 (晶族)

	Schönflies Notation	Hermann -Maugum	Inversion Center	Polar Vector
六方晶系	$D_{6h}$	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)

28

## 結晶点群 (晶族)

	Schönflies Notation	Hermann -Maugum	Inversion Center	Polar Vector
正方晶系	$D_{4h}$	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)

27

## 結晶点群 (晶族)

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

29

## 結晶点群 (晶族)

	Schönflies Notation	Hermann-Maugum	Inversion Center	Polar Vector
単斜晶系	$C_{2h}$	2/m	√	0
	$C_S$	m	-	(x, 0, z)
	$C_2$	2	-	(0, 0, z)
三斜晶系	$C_i$	1	√	0
	$C_1$	$\bar{1}$	-	(x, y, z)

3次元の結晶構造には32晶系

これに、らせん対称、並進対称の操作を組み合わせると、、、

230の空間群で結晶構造を表記できる。

30

## IS INVISIBILITY CLOAK MAGIC? OR FUTURE TECHNOLOGY?

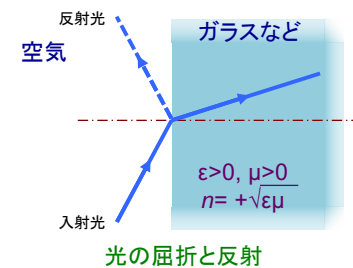
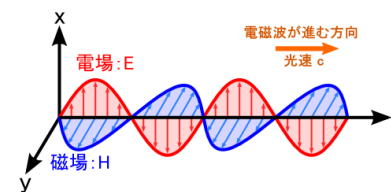


32

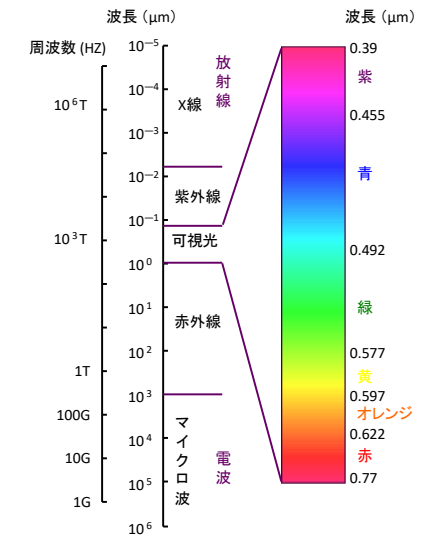
## メタマテリアル概論

31

## 光 (電磁波)



光の屈折と反射



33



# メタマテリアル METAMATERIAL

## メタマテリアル

自然界の物質に無い特性（電磁的、誘電的特性など）を持った人工の物質

### Metamaterial:

Macroscopic composites having a manmade, three-dimensional, periodic cellular architecture designed to produce an optimized combination, not available in nature, of two or more responses to specific excitation.

[Rodger M. Walsler, in: W.S. Weiglhofer and A. Lakhtakia (Eds.), "Introduction to Complex Media for Electromagnetics and Optics", SPIE Press, (2003)]

自然界の物質に無い特性⇒負の屈折率

負の屈折率を得る方法

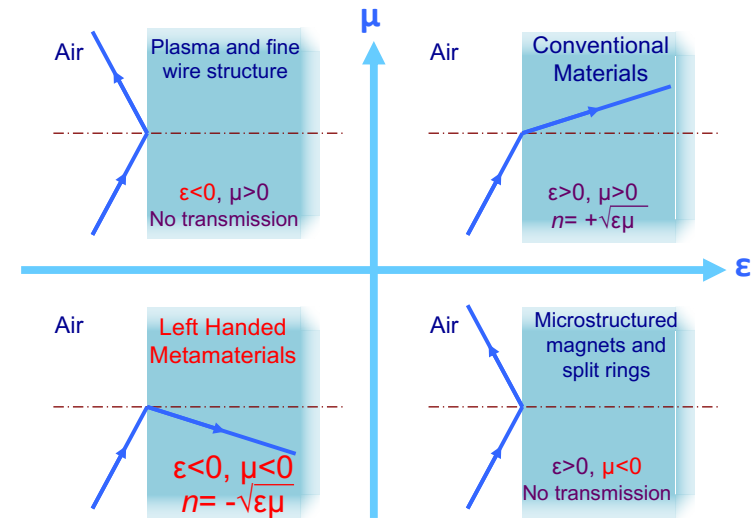
- ◆ 仮想電気回路を有する構造物・人工物質
- ◆ 負の透磁率と負の誘電率を組み合わせた材料



左手系物質：Left Handed Material (LHM)

34

# 負の屈折率とは？ NEGATIVE REFRACTIVE INDEX



Left-Handed Materials

36

# 左手系物質とは？ WHAT IS A LEFT HANDED MATERIAL?

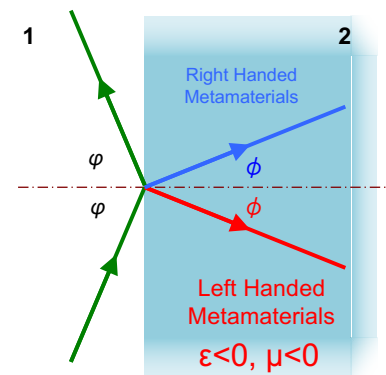
**Right Handed System:** Maxwellの電磁方程式の大前提:  $\epsilon > 0, \mu > 0$   
⇒ 右手の法則(右手系)

**Left Handed System:**  $\epsilon < 0, \mu < 0$ となることで、Rot(rotation)の定義が成立たなくなる。  
(左手系状態)

- Simultaneous **negative permittivity** ( $\epsilon < 0$ ) and **permeability** ( $\mu < 0$ ).
- Reversal of Snell's Law (**negative index of refraction**), Doppler Effect, and Cerenkov Effect.
- Electric field, Magnetic field, and Wavevector of electromagnetic wave in a LHM form a **left-handed triad**.
- LHMs support **backward waves**: anti-parallel group and **phase velocity**.
- Artificial effectively homogenous structure: **metamaterial**

# 左手系物質 LEFT HANDED MATERIALS

## Snell's Law



## Refraction index: $n_{1,2}$

$$n_{1,2} = \frac{\sin \phi}{\sin \phi'} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$$

generalization ↓

$$n_{1,2} = \frac{p_2}{p_1} \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$$

$p_1, p_2$ : Rightness of media

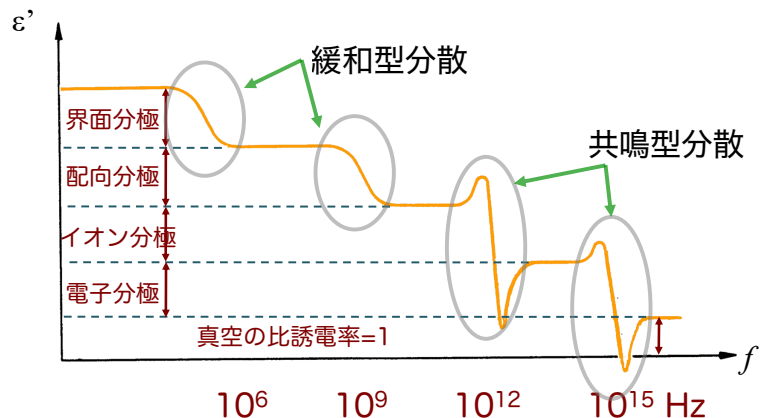
In the case of incidence from vacuum to a medium

$$n_{0,1} = \sqrt{\frac{\epsilon_1 \mu_1}{\epsilon_0 \mu_0}} = \sqrt{\epsilon_r \mu_r}$$

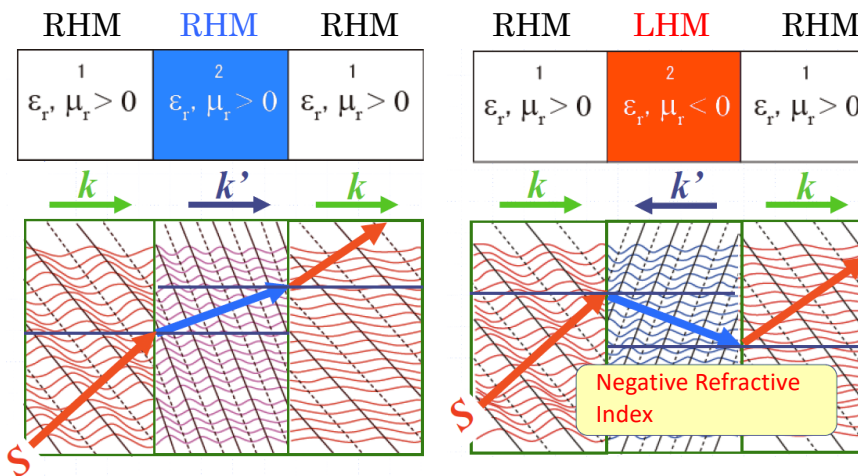
37

# 誘電分散 (dielectric dispersion)

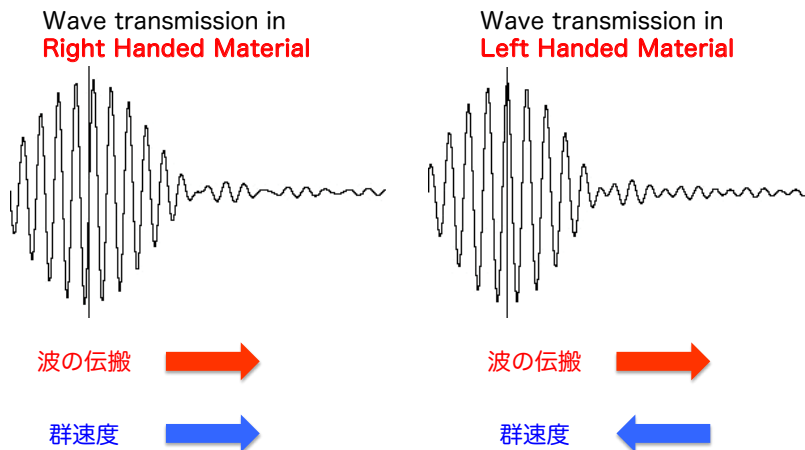
$\epsilon < 0$ は存在するのか？



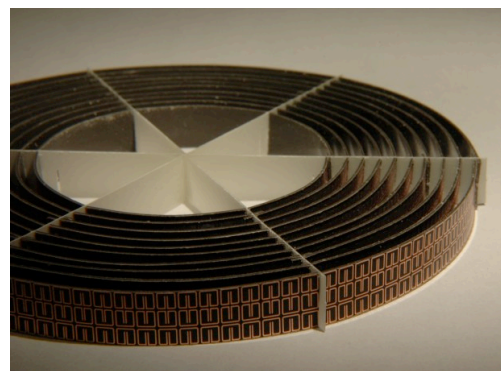
# 電磁波の屈折：REFRACTION OF ELECTROMAGNETIC WAVE IN RHM AND LHM



# 波の伝搬と群速度： WAVE TRANSMISSION IN RHMS & LHMS

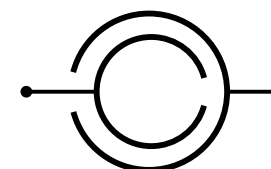
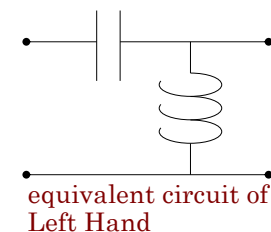


# マイクロ波領域では透過



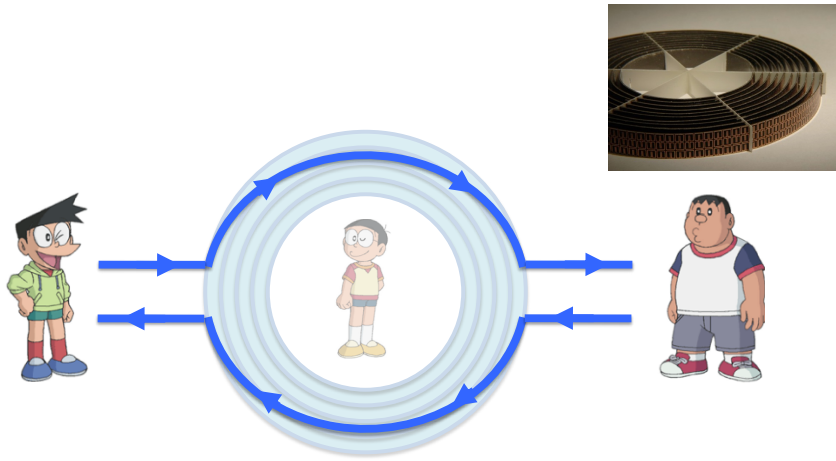
Nature 446, (2007)364 - 365.

Transparent structure with 3mm-squared resonator for 8.5GHz micro-wave



2-dimension resonator for equivalent circuit of Left-Hand

# マイクロ波領域では透過



the present situation:  
SRR-based metamaterials only exhibit LH properties at resonance - inherently **narrow-band** and **lossy**.

# 演習問題

□内を埋めよ。ただし、□には=または≠が入る。

問題) 直方晶系  $mm2(C_{2v})$  について、対称中心の有無と極性ベクトルを調べよ。

2回軸 この晶系に含まれる対象操作

- 鏡映面が2つ: (y-z)面  $m$   $(x, y, z) \Rightarrow (\square, \square, \square)$
- (x-z)面  $m$   $(x, y, z) \Rightarrow (\square, \square, \square)$
- Z軸に沿った2回回転軸1つ:  $2$   $(x, y, z) \Rightarrow (\square, \square, \square)$

鏡映面  $m$  (y-z)面

$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square \\ \square \\ \square \end{bmatrix} \quad \text{ノイマン則より: } P'_i = P_i$$

$P_1 \square 0, P_2 \square 0, P_3 \square 0$   
.....①

鏡映面  $m$  (x-z)面

$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square \\ \square \\ \square \end{bmatrix} \quad \text{ノイマン則より: } P'_i = P_i$$

$P_1 \square 0, P_2 \square 0, P_3 \square 0$   
.....②

次ページに続く 44

# 演習問題

□内を埋めよ。ただし、□には=または≠が入る。

問題) 単斜晶系  $m(C_s)$  について、対称中心の有無と極性ベクトルを調べよ。

この晶系に含まれる対象操作

- 鏡映面が1つ:  $m$   $(x, y, z) \Rightarrow (\square, \square, \square)$
- 対称中心はない

ノイマン則より:  $P'_i = P_i$   
対称操作による座標変換 テンソル成分不変

$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square \\ \square \\ \square \end{bmatrix}$$

$C_s m$   
 $P_1 \square 0, P_2 \square 0, P_3 \square 0$

極性ベクトルの要素:  $(\square, \square, \square) \Rightarrow$  自発分極が発現する。

対称中心はない

続き

直方晶系  $mm2(C_{2v})$

2回軸

2回回転軸  $2$  (z軸)

$$\begin{bmatrix} P'_1 \\ P'_2 \\ P'_3 \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \\ \square & \square & \square \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} \square \\ \square \\ \square \end{bmatrix} \quad \text{ノイマン則より: } P'_i = P_i$$

$P_1 \square 0, P_2 \square 0, P_3 \square 0$   
.....③

①、②、③の結果から

$$P_X = P^{\textcircled{1}}_1 \times P^{\textcircled{2}}_1 \times P^{\textcircled{3}}_1 \square 0$$

$$P_Y = P^{\textcircled{1}}_2 \times P^{\textcircled{2}}_2 \times P^{\textcircled{3}}_2 \square 0$$

$$P_Z = P^{\textcircled{1}}_3 \times P^{\textcircled{2}}_3 \times P^{\textcircled{3}}_3 \square 0$$

極性ベクトルの要素:  $(\square, \square, \square) \Rightarrow$  自発分極が発現する。  
対称中心はない