

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 28 年 6 月 8 日現在

機関番号：12608

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2013～2015

課題番号：25289224

研究課題名(和文)新規理論に基づく無機系電気光学結晶の開発と特性評価

研究課題名(英文)Development and Evaluation of Inorganic Electro-optic Crystals Based on a New Theory

研究代表者

鶴見 敬章(Tsurumi, Takaaki)

東京工業大学・理工学研究科・教授

研究者番号：70188647

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 14,000,000円

研究成果の概要(和文)：本研究は、ランタン添加チタンジルコン酸鉛(PLZT)を越える非鉛系電気光学材料を開発することを目的として実施された。通常の固相反応法で作成する透明性のない多結晶体であっても電気光学効果の測定が可能となる装置を開発する。研究対象とした試料は擬立方晶のリラクサー結晶である。研究の結果、チタン酸バリウムにチタン酸ジルコニウム、チタン酸カルシウム、スズ酸バリウムなどを固溶したリラクサー材料が、PLZTを越える電気光学効果を発現することを明らかにした。また、これら材料の電気光学定数は誘電率と同様の温度依存性を示し、室温で極大を示すが高温では減少することを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：This study aimed for developing new lead-free electro-optic (EO) materials with superior performance to lanthanum-added lead zirconate titanate (PLZT). A measuring system of EO-effect was developed for opaque polycrystalline samples prepared by conventional solid state reaction process. Materials studied were pseudo-cubic provskite relaxors. We found that some barium titanate-based relaxors with the composition of barium titanate added with barium zirconate, calcium titanate and barium tin oxide exhibited higher EO-effect than that of PLZT. The EO-coefficients showed a maximum at room temperature and decreased with increasing temperature. The temperature dependence of the EO-coefficients was similar to that of permittivity of these materials.

研究分野：無機材料・物性

キーワード：電気光学効果 セラミックス 誘電体 強誘電体 リラクサ ペロブスカイト

1. 研究開始当初の背景

次世代の通信ネットワークは、高速度で大容量通信が可能なのは当然であるが、それと同時に省エネルギーも重要な因子となる。現在使われている半導体素子では、その消費するエネルギーの半分以上が、金属中を電流が流れる際に生じるオーム損により消費されている。この意味で情報処理における光の利用は、高速度・大容量だけでなく省エネルギー化という観点でも重要である。高速デジタル光通信では、いかに早く光を on/off するかがキーポイントであり、この目的に無機結晶の電気光学効果を利用した光スイッチ・変調器が利用されている。

電気光学効果は電場の印加により屈折率が増減する現象である。代表的な結晶がニオブ酸リチウム(LN)あるいはタンタル酸リチウム(LT)であるが、これらの結晶の電気光学定数は、 0.16×10^{-12} (m/V)程度と低く、光路長を長くしないと光スイッチの十分な消光比が得られないという問題点がある。この問題により必然的に素子は大型化し、大型結晶の利用によるコスト増加が、例えば、家庭内の光通信網(ホームネットワーク)実現の足かせとなっている。一方、ランタン添加チタンジルコン酸鉛(PLZT)はLNよりも100倍以上の高い電気光学定数を持つが、有害な鉛を含むこと、および、1GHz以上の高周波数領域で電気光学定数が著しく低下することなどから実用化には至っていない。他の材料についても、性能が低いあるいは空气中で不安定などの問題があり、現時点では、次世代の通信ネットワークに資する電気光学結晶は存在しない。

電気光学効果は発見から1世紀以上も経過しているにも関わらず、結晶のどの性質が電気光学定数の高低を決めているのか不明であり、現在のところ材料探索の指針もない。

2. 研究の目的

本研究は、新規電気光学結晶の探索・開発

を行うことを目的とする。検討対象とする結晶は擬立方晶のリラクサー結晶である。

通常、固相反応法で多結晶体の試料を作製し、透明性のない多結晶体であっても電気光学効果の測定が可能となる装置を開発して、電気光学効果の評価を行う。これにより透明焼結体や大型結晶を育成しなくても性能評価が可能となり、研究の効率を格段に改善することができる。研究期間内にPLZTを凌ぐ性能を有する新規結晶を開発する。

3. 研究の方法

本研究は、候補材料の作製、顕微電気光学定数測定システムの構築と測定、誘電・圧電特性の測定の3つの検討項目により構成される。候補材料の作製は研究期間中を通じて実施される。測定システムは、既存のシステムで集光レンズによりレーザー光を微小結晶に入射し測定を行う。物性測定は、電気光学定数だけでなく、誘電特性と圧電・電歪効果による歪み測定も行う。これにより、測定と同時に理論の検証が可能になり、材料探索の精度を向上することができる。

4. 研究成果

1) 顕微電気光学定数測定システムの構築

電気光学定数は、物質に光を透過したときの屈折率変化から求められる。したがって、測定には光を透過する試料の作製が必須となる。LiNbO₃では単結晶がPLZTでは透明焼結体が資料として使われてきた。しかしながら、単結晶も透明焼結体も作製は非常に困難であり、試料調整には特殊な技術や長い研究期間を必要とする。電気光学材料の探索が行われてこなかったのは、これが大きな原因である。そこで本研究では、まず、通常の焼結体でも電気光学効果を測定できるシステムを開発した。顕微電気光学測定システムの構造を図1に示す。焼結体を透過顕微鏡で観察できる程度の厚さ(30 μ m程度)に研磨し、その上にフォトリソグラフィ法で電極を形成した。電界の印加はこの電極にマイクロプローブで給電することで行った。顕微鏡の下部から

He-Ne レーザ光を導入し、偏光子を通過した後コンデンサレンズで試料に集光する。測定試料部はあらかじめ通常の顕微鏡モードで観察し、測定部に粒界がないことを確認しておく。試料を通過したレーザ光の強度を検光子の角度の関数として測定する。これにより偏向の楕円率を求めることができ、試料厚み、印加した電界から電気光学定数を算出することができる。

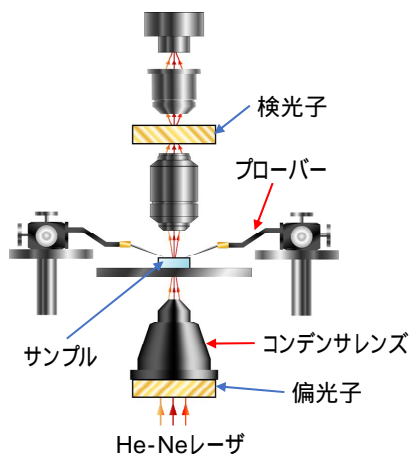


図 1 顕微電気光学効果測定システム

2) 新規電気光学材料の提案

チタンバリウム系リラクサー

$0.78\text{BaTiO}_3\text{-}0.22\text{BaZrO}_3$ (BZT)

$0.75\text{BaTiO}_3\text{-}0.05\text{CaTiO}_3\text{-}0.25\text{BaZrO}_3$

(BCZT)

$0.81\text{BaTiO}_3\text{-}0.06\text{CaTiO}_3\text{-}0.13\text{BaSnO}_3$

(BCTS)

の焼結体を作製した。これらの組成は、室温付近に誘電率の極大を持つチタン酸バリウム系リラクサー材料から選択した。焼結体の作製には通常の固相反応法を用いた。すなわち、 BaCO_3 、 TiO_2 、 CaCO_3 、 ZrO_2 、 SnO_2 を秤量後、混合し 1200-1300 で 4 時間仮焼した。得られた仮焼粉末を粉碎し加圧成形した後、1400-1480 で 5 時間焼成した。作製した焼結体はいずれも XRD 解析ではペロブスカイト相単相であり、相対密度は 96% 以上であった。作製した焼結体を顕微電気光学測定システムで測定したときの電界に対する複屈折 n の変化を図 2 に示す。今回作製した 3 種類の焼結体はいずれも PLZT よりも高い電気光学効果を示すことが明らかとなった。非鉛系材

料で PLZT よりも優れた特性を有する新材料の開発に成功した。電気光学効果の起源として、圧電・電歪効果で発生する歪は光弾性効果を介して屈折率を変化するという考え方がある。ここで光弾性定数は試料の電子密度で決まり、電子密度が高いほど大きい。この考え方がリラクサーでも正しければ、3 種類の焼結体の電子密度は PLZT よりも高く歪も大きいはずであるが、実験結果は逆であった。

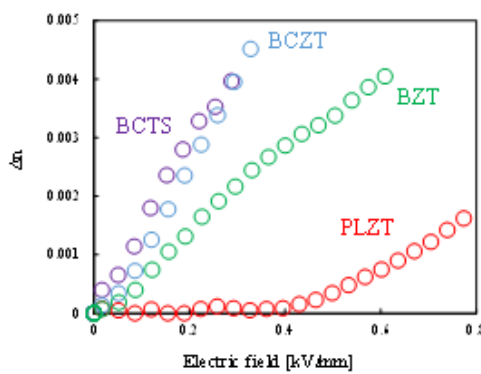


図 2 チタン酸バリウム系リラクサーの電気光学効果

リラクサー強誘電体の誘電物性は局所的な分極領域(polar nano-region, PNR)の分極ゆらぎにより決まる。PNR は強誘電相の核であり、それ自身が複屈折を持っている。この PNR が電界により配向すれば、複屈折の変化を生じることになる。これがリラクサーの電気光学効果の起源である。PLZT では PNR はチタン酸鉛格子、ジルコン酸鉛格子で近似できるのに対し、チタン酸バリウム系リラクサーの PNR はチタン酸バリウム格子で近似できる。これらの格子の複屈折を調べたチタン酸鉛、ジルコン酸鉛に対してチタン酸バリウムは高い値となっていた。これにより、チタン酸バリウム系リラクサーの方がチタンジルコン酸鉛系リラクサーより、電気光学効果が大きいことは理解される。

チタン酸バリウム系リラクサーの電気光学効果の温度変化を図 3 に示す。いずれの試料での誘電率のピーク温度よりも低い温度で電気光学効果は顕著に増加することが分かった。分極電界曲線ではこのような顕著

な変化は認められない。電気光学効果が PNR の配向によりのみ決まると仮定すれば、取りうる配向の方向により n は変化する。これを古典的な統計平均を計算することで考察した。誘電率のピーク温度よりも高温側では、PNR は正方晶、三方晶、斜方晶のもつ自発分極の方向をいずれも取れるが、低温側では低温相である正方晶、三方晶の自発分極の方向しか取れないと仮定し計算を行ったところ、電気光学効果の低温での顕著な増加を説明することができた。

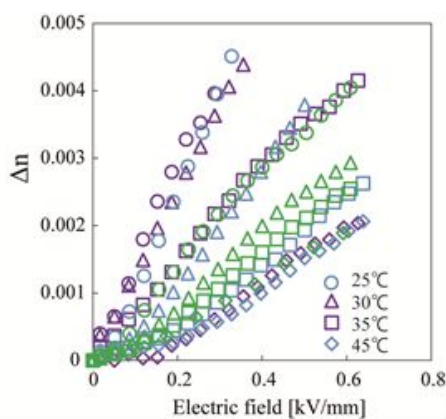


図 3 チタン酸バリウム系リラクサーの電気光学効果の温度依存性

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕(計 8 件)

T. Hoshina, A. Sahashi, H. Takeda, T. Tsurumi, Fabrication and characterization of dielectric strontium titanium oxynitride single crystal, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 54 巻, 2015 年, 10NB05 (4 頁)
DOI: 10.7567/JJAP.54.10NB05

R. Yamamoto, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Development of microscopic measurement system for electro-optic effect, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 123 巻, 2015 年, 929 - 932
DOI: 10.2109/jcersj2.123.929

K. Kanehara, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Terahertz permittivity of rutile TiO_2 single crystal measured by anisotropic far-infrared ellipsometry, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 123 巻, 2015 年, 303 - 306
DOI: 10.2109/jcersj2.123.303

T. Hoshina, K. Kanehara, H. Takeda, T. Tsurumi, Terahertz dielectric response of single-domain $BaTiO_3$ measured by far-infrared spectroscopic ellipsometry, Jpn. J. Appl. Phys., 査読有, 53 巻, 2014 年, 09PD03 (6 頁)
DOI: 10.7567/JJAP.53.09PD03

K. Kanehara, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Measurement of ionic polarization of $SrTiO_3$ single crystal by far-infrared spectroscopic ellipsometry, Appl. Phys. Lett., 査読有, 105 巻, 2014 年, 042901 (3 頁)
DOI: 10.1063/1.4891767

J.-M. Oh, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Tunable photonic crystals with Al-doped $ZnO/(Pb,La)(Zr,Ti)O_3$ multilayer using longitudinal electro-optic effect, Appl. Phys. Express, 査読有, 6 巻, 2013 年, 062001 (4 頁)
DOI: 10.7567/APEX.6.062001

K. Takeda, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Relation between electro-optic effect and dielectric permittivity of $Ba_{0.5}Sr_{0.5}TiO_3$ thin films, Key Eng. Mater., 査読有, 566 巻, 2013 年, 20 - 24
DOI:10.4028/www.scientific.net/KEM.566.20

J.-M. Oh, T. Hoshina, H. Takeda, T. Tsurumi, Design, simulation, and fabrication of longitudinal electro-optically tuned transparent-comb-electrode photonic crystals, J. Ceram. Soc. Jpn., 査読有, 121 巻, 2013 年, 659 - 663
DOI: 10.2109/jcersj2.121.659

〔学会発表〕(計 12 件)

金原 一樹、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、 $BaTiO_3$ の order-disorder モードのイオン分極への寄与、第 36 回応用物理学会春季学術講演会、2016 年 3 月 19 日、東京工業大学(東京都・目黒区)

山本 隆大、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、 $BaTiO_3$ 系リラクサー強誘電体セラミックスの電気光学効果測定、日本セラミックス協会 2016 年年会、2016 年 3 月 15 日、早稲田大学(東京都・新宿区)

櫻井 元春、金原 一樹、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、Bi 置換 $SrTiO_3$ セラミ

ックスの誘電分散、第 35 回エレクトロセラミックス研究討論会、2015 年 10 月 23 日、東京工業大学(東京都・目黒区)

櫻井 元春、金原 一樹、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、Bi 置換 SrTiO₃セラミックスの分極応答の解明、日本セラミックス協会第 28 回秋季シンポジウム、2015 年 9 月 16 日、富山大学(富山県・富山市)

山本 隆大、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、顕微電気光学効果測定システムによる新規電気光学セラミックスの測定、日本セラミックス協会 2015 年年会、2015 年 3 月 20 日、岡山大学(岡山県・岡山市)

山本 隆大、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、顕微電気光学効果測定システムを用いた新規電気光学結晶の測定、第 34 回エレクトロセラミックス研究討論会、2014 年 10 月 25 日、東京工業大学(東京都・目黒区)

山本 隆大、保科 拓也、武田 博明、鶴見 敬章、顕微電気光学効果測定システムの開発、日本セラミックス協会第 27 回秋季シンポジウム、2014 年 9 月 9 日、鹿児島大学(鹿児島県・鹿児島市)

T. Tsurumi 他、Sensor Applications of Lead-free Piezoelectric Materials、The 15th IUMRS-International Conference in Asia、2014 年 8 月 27 日、福岡大学(福岡県・福岡市)

T. Tsurumi 他、Polarization Mechanism and New Trend of Dielectric Study、Inter. Conf. "Piezoresponse Force Microscopy and Nanoscale Phenomena in Polar Materials"、2014 年 7 月 15 日、エカテリンブルグ(ロシア)

T. Tsurumi 他、Wide-Band Spectroscopy of Perovskite Dielectrics - Technique and Interpretation - 、2014 Joint International Symposium ISAF, IWATMD & WPFM、2014 年 5 月 15 日、ペンシルバニア(アメリカ)

T. Tsurumi 他、Universal Rule for Describing Nonlinear Piezoelectric Effect and Electro-Optic Effect of Perovskite Ferroelectrics、The 2013 Japan Society of Applied Physics and the Material Research Society Joint Symposia、2013 年 9 月 18 日、同志社大学(京都府・京田辺市)

T. Tsurumi 他、Electro-Optical Effect in Ferroelectrics: Interpretation of Origin and Film Application、The 10th Pacific Rim Conference on Ceramics and Glass Technology、2013 年 6 月 6 日、サンディエゴ(アメリカ)

6. 研究組織

(1) 研究代表者

鶴見 敬章 (TSURUMI, Takaaki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・教授
研究者番号：70188647

(2) 研究分担者

武田 博明 (TAKEDA, Hiroaki)
東京工業大学・大学院理工学研究科・准教授
研究者番号：00324971

保科 拓也 (HOSHINA, Takuya)
東京工業大学・大学院理工学研究科・助教
研究者番号：80509399