

# 通常焼結法によるチタン酸バリウム系透明セラミックスの 作製と電気光学効果の評価

山梨大学 大学院総合研究部工学域 藤井一郎

Fabrication of BaTiO<sub>3</sub>-based Transparent Ceramics and Characterization of  
their Electrooptic Effect

Ichiro Fujii

Graduate Faculty of Interdisciplinary Research, University of Yamanashi

通常の非加圧焼結法により (Ba<sub>1-0.3x</sub>Ca<sub>0.3x</sub>)(Zr<sub>0.2-0.2x</sub>Ti<sub>0.8+0.2x</sub>)O<sub>3</sub> (x=0.4, 0.5, 0.6) 系電気光学透明セラミックスを作製した。原料粉末の粉碎条件、焼結助剤 Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> の添加量、焼結条件を調整することで、光の透過率(波長 1310nm)が x=0.4, 0.5, 0.6 でそれぞれ 57, 59, 68% に向上することがわかった。作製したセラミックスは 2 次の電気光学効果(カー効果) R を示し、x=0.4, 0.5, 0.6 ではそれぞれ R=421 × 10<sup>-17</sup>, 386 × 10<sup>-17</sup>, 283 × 10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> と非常に大きな値を持つことがわかった。

(Ba<sub>1-0.3x</sub>Ca<sub>0.3x</sub>)(Zr<sub>0.2-0.2x</sub>Ti<sub>0.8+0.2x</sub>)O<sub>3</sub> (x=0.4, 0.5, 0.6) electrooptic transparent ceramics were fabricated by a conventional pressureless sintering technique. By optimizing ball-milling and sintering conditions and Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> sintering aid content, the transmittance of the ceramics was increased to 57, 59, and 68% at x=0.4, 0.5, and 0.6, respectively. And large electrooptic Kerr effect of R=421 × 10<sup>-17</sup>, 386 × 10<sup>-17</sup>, and 283 × 10<sup>-17</sup> m<sup>2</sup>/V<sup>2</sup> was observed at x=0.4, 0.5, and 0.6, respectively.

## 1. 研究背景

我々はインターネットを通して動画を見たり、買い物をしたり、情報を得たりしているが、これらは世界中に張り巡らせた光ファイバーを用いた光通信技術に頼っている。年々そのデータ通信量は増加しているが、それを支えるために高速度の光通信技術が求められている。無機材料の電気光学効果は、素早く光をオン・オフできるので、高速光通信に利用されている。

電気光学効果は、電界印加により屈折率が変化する現象である。電気光学効果を持つ材料を 2 つの直交した偏光板の間に置いたとき、電界を印加しないと光が透過しないが、印加すると光の偏光面が回転し、光が透過する。代表的な電気光学材料には、ニオブ酸リチウム (LiNbO<sub>3</sub>, LN) 結晶があるが、電気光学効果が 17 pm/V と小さく、光路長を長くしないと十分な光が透過しない。そのため、大型の単結晶が必要となり、高コストとなる問題を持つ。一方、ランタン置換チタン酸ジルコン酸鉛 [(Pb,La) (Zr,Ti) O<sub>3</sub>, PLZT] は多結晶体(セラミックス)ながら透明性に優れ、LN よりも 30 倍も大きな電気光学効果を持つ (523 pm/V)。しかし、有害な鉛を含むことが問題である。そのため、鉛を含まない多結晶体で大きな電気光学効果を持つ材料が求められている。

ジルコニウム置換チタン酸バリウム ( $\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3$ ) とカルシウム置換チタン酸バリウム ( $(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3$ ) の固溶体  $(1-x)\text{Ba}(\text{Zr}_{0.2}\text{Ti}_{0.8})\text{O}_3-x(\text{Ba}_{0.7}\text{Ca}_{0.3})\text{TiO}_3 (= (\text{Ba}_{1-0.3x}\text{Ca}_{0.3x})(\text{Zr}_{0.2-0.2x}\text{Ti}_{0.8+0.2x})\text{O}_3)$ 、通称 BCZT は、2009 年に報告された比較的新しい非鉛圧電材料である<sup>1)</sup>。相境界組成の  $x=0.5$  ( $\text{Ba}_{0.85}\text{Ca}_{0.15}\text{Zr}_{0.1}\text{Ti}_{0.9}\text{O}_3$ ) で非常に大きな圧電性を持つため、活発に研究が行われている<sup>2)</sup>。近年、この BCZT において PLZT と同等の大きな電気光学効果が得られることが報告された ( $530\text{pm/V}$ )<sup>3)</sup>。しかしながらこの BCZT セラミックスの透明性は、論文で見たところ、あまり高くない。また、この先行研究では光の散乱源となるセラミックス中の気孔を除去するため、ホットプレスに代表される加圧焼結法を用いている (SPS 法)。そのため高コストとなる。

このような中、筆者らは、 $\text{Pb}(\text{Mg}_{1/3}\text{Nb}_{2/3})\text{O}_3\text{-PbTiO}_3$  (PMN-PT) 系や  $(\text{K,Na})\text{NbO}_3$  系のセラミックスにおいて、粉碎による粉末の微細化と酸素ガスを利用することで、焼結性を向上させ、通常非加圧焼結法 (大気圧下での焼結) においても、ホットプレス法を用いた場合と同等の透明性と電気光学効果が得られることを報告してきた<sup>4-8)</sup>。

そこで本研究では通常非加圧焼結により透明性に優れ、大きな電気光学効果を持つ新規 BCZT 系電気光学透明セラミックスを作製することを目的とした。(1) 焼結温度と焼結時間、(2) 焼結助剤  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  の添加量、(3) 焼結雰囲気 (大気中、酸素ガス中)、(4) 原料粉末粉碎時のジルコニアボールの直径および遊星ボールミルの利用、(5) BCZT 組成が与える影響について調査した。

## 2. BCZT 透明セラミックスの作製

$\text{Li}_2\text{CO}_3$  添加 BCZT は固相法により合成した。出発原料には  $\text{BaTiO}_3$ ,  $\text{CaCO}_3$ ,  $\text{ZrO}_2$ ,  $\text{TiO}_2$ ,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  粉末を用い、 $(\text{Ba}_{1-0.3x}\text{Ca}_{0.3x})(\text{Zr}_{0.2-0.2x}\text{Ti}_{0.8+0.2x})\text{O}_3+y\text{mol}\%\text{Li}_2\text{CO}_3$  ( $x=0.5$ ,  $y=0\sim 10$ ) となるように秤量した。これらの粉末は直径 3mm のジルコニアボールとエタノールとともに容器に入れ、250rpm, 16h の条件でボールミル混合・粉碎を行った。この混合粉に 5wt% のポリビニルアルコールバインダーを添加し、一軸プレス機を用いて 200 MPa の圧力で直径 10mm の成形体を作製した。成形体はボックス炉 (大気中) あるいは管状炉 (酸素ガスフロー) を用いて  $700^\circ\text{C}$  で脱バインダー後、 $1350^\circ\text{C}$  あるいは  $1400^\circ\text{C}$ , 4h の条件で焼結を行った。作製したセラミックスの密度はアルキメデス法、結晶構造は X 線回折法 (XRD)、微構造は走査型電子顕微鏡 (SEM) を用いて評価した。

Fig. 1 に焼結条件と  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  量 ( $y\text{ mol}\%$ ) を変化させたときのセラミックスの外観を示す

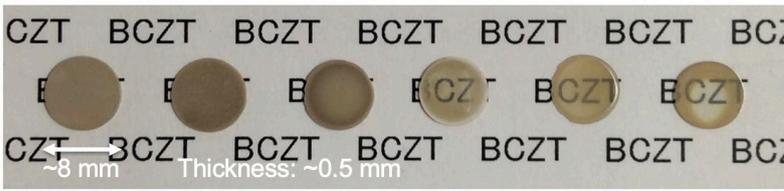
Sintering temperature	$1350^\circ\text{C}$	$1400^\circ\text{C}$	$1400^\circ\text{C}$	$1400^\circ\text{C}$	$1400^\circ\text{C}$	$1400^\circ\text{C}$
$\text{Li}_2\text{CO}_3$	0 mol%	0 mol%	5 mol%	5 mol%	7 mol%	10 mol%
Sintering atmosphere	Air	Air	Air	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$	$\text{O}_2$
	CZT	BCZT	BCZT	BCZT	BCZT	BCZT
						
	$\sim 8\text{ mm}$	Thickness: $\sim 0.5\text{ mm}$				
Relative density	88%	92%	95%	98.1%	98.8%	99.6%

Fig. 1 Photograph of BCZT ( $x=0.5$ ) ceramics fabricated with varied sintering temperature,  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  content ( $y\text{ mol}\%$ ), and sintering atmosphere, and their relative densities.

(直径8mm程度、厚さ0.5mm)。ボックス炉を用いて大気中、 $y=0$ 、焼結温度1350℃の条件ではセラミックスは不透明であり、相対密度は88%と低い。焼結温度を1400℃とすると相対密度は92%に増加し、 $y=5$ とすると95%に増加した。しかしセラミックスはまだ不透明である。次に酸素ガスを流しながら管状炉で焼結を行ったところ、相対密度は98%に増加し、セラミックスは不均一ながらも透明性を示した。 $y=7, 10$ とした場合でも透明性を示し、透過率は $y$ の増加とともに増加した。

Fig.2に1400℃, 4h, 酸素中で焼結したBCZT ( $x=0.5$ )セラミックスの透過スペクトルを示す。

Fig.1の外観写真で見たように透過率は $y$ の増加に伴い増加している。光通信で用いられる赤外領域の波長(1310nm)では、透過率は $y=5, 7, 10$ でそれぞれ31%, 46%, 58%であった。なお、光はセラミックス表面で反射される。セラミックスの屈折率を $n$ とすると、光の透過率 $T$ は $T=(1-((1-n)/(1+n))^2)^2$ で表される。後述のようにこのセラミックスの $n$ は2.283なので光はセラミックス内部で散乱や吸収がなければ最大72%程度まで透過するはずである。

Fig.3に1400℃, 4h, 酸素中で焼結したBCZT ( $x=0.5$ )セラミックスの微構造を示す。緻密なセラミックスが得られており、平均粒径は $y=5, 7, 10$ でそれぞれ $6 \pm 3 \mu\text{m}$ ,  $16 \pm 6 \mu\text{m}$ ,  $14 \pm 6 \mu\text{m}$ であった。

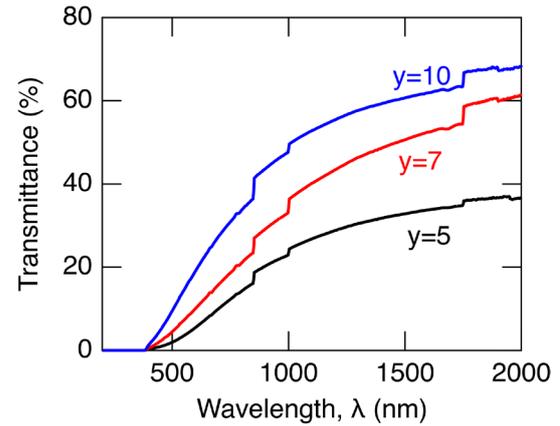


Fig.2 Transmittance spectra of BCZT ( $x=0.5$ ) ceramics sintered at 1400℃ for 4 h in oxygen atmosphere with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  content ( $y$  mol%).

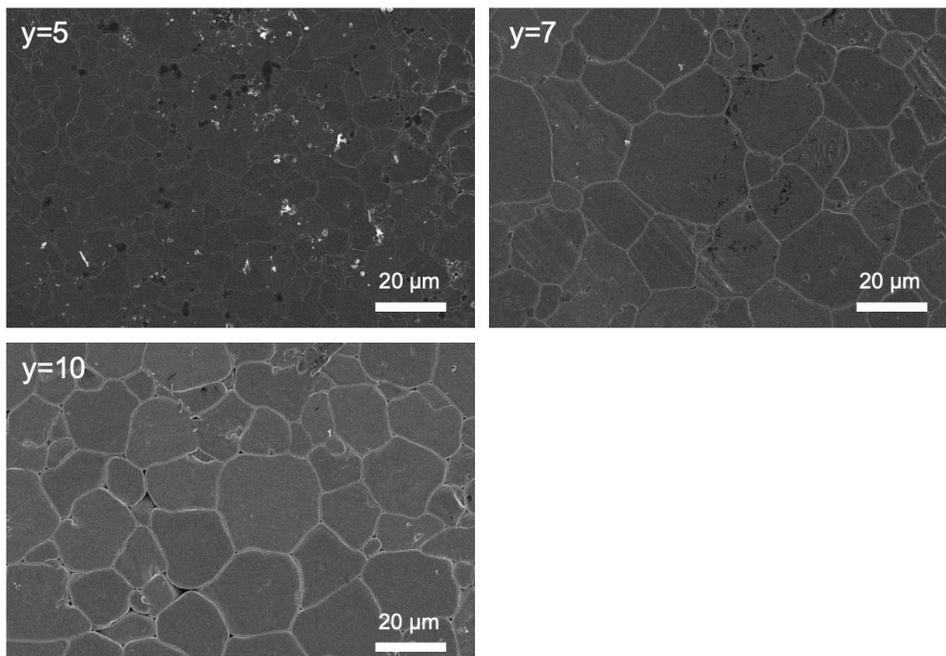


Fig.3 SEM image of BCZT ( $x=0.5$ ) ceramics sintered at 1400℃ for 4 h in oxygen atmosphere with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  content  $y=5, 7$ , and 10 mol%.

Fig.4 に 1400°C で焼結した X 線回折パターンを示す。焼結することでペロブスカイト構造の BCZT が合成できていることを確認した。大気中で焼結したとき、 $y=0\sim5$  では結晶系は正方晶である。 $y$  の増加とともに格子定数  $a$  は増加し、格子定数  $c$  は減少しているため、 $c/a$  比は減少する。酸素中で焼結したとき、 $y=5\sim10$  では擬立方晶となり格子定数  $a'$  はあまり変化しなかった。擬立方晶となったのは Li が結晶格子に固溶し、 $c/a$  比が減少したためと考えている。

なお、酸素雰囲気中で焼結するとセラミックスが透明性を示したのは、 $c/a$  比が小さくなると屈折率の異方性が小さくなるので、結晶粒界や強誘電体ドメイン壁での光の散乱が弱まったためと考えられる。

次に焼結時間を 4h から 16h に延ばし、1400°C、酸素中で焼結した。Fig.5 にそのセラミックスの外観および透過スペクトルを示す。セラミックスはいずれも透明性を示した。透明性は不均一であるが、 $y=5$  では透明な部分が多かった。相対密度は  $y=5, 7, 10$  で 98.7%, 99.0%, 99.4% であった。波長 1310nm における透過率は  $y=5, 7, 10$  でそれぞれ 58%, 48%, 52% と、 $y=5, 7$  において焼結時間が 4h の場合と比べて透過率が増加している。

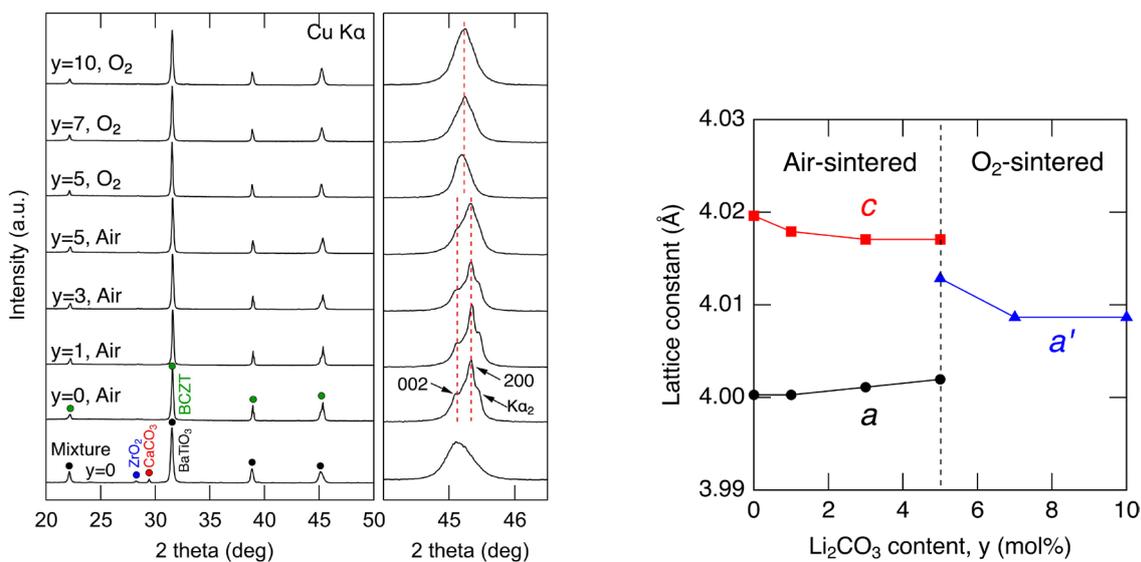


Fig. 4 XRD patterns of BCZT ( $x=0.5$ ) ceramics fabricated with varied  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  content ( $y$  mol%) and sintering atmosphere and their lattice parameters.

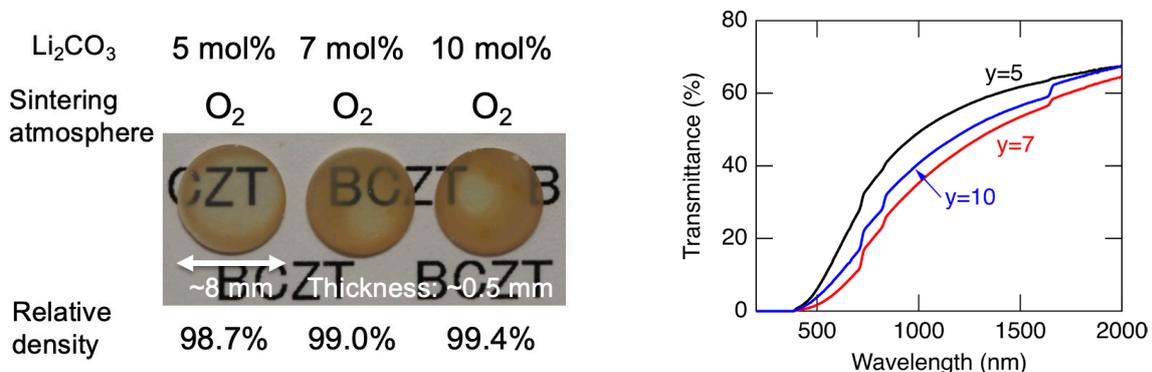


Fig. 5 Photograph and transmittance spectra of BCZT ( $x=0.5$ ) ceramics sintered at 1400°C for 16h in an oxygen atmosphere with different  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  content ( $y$  mol%), and their relative densities.

微構造観察の結果、平均粒径は、 $6 \pm 2 \mu\text{m}$ ,  $20 \pm 9 \mu\text{m}$ ,  $47 \pm 18 \mu\text{m}$  であり、 $y$  の増加に伴い増加した。また、焼結時間が 4h のときに比べて  $y=7, 10$  の場合で平均粒径が増加した。X 線回折パターンを測定したところ、焼結時間が 4h の場合と同様に不純物はなく、結晶系は擬立方晶であった。

### 3. 化学組成の効果

透過スペクトルは  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  量  $y=5, 7, 10 \text{ mol}\%$  で大きく変わらないので、 $y=5$  として、 $x=0.4, 0.6$  を作製した。このとき、ボールミルには遊星ボールミルを用い、まず直径 3mm のジルコニアボールとエタノールを用いて粉碎・混合した後に、直径 1mm のジルコニアボールとエタノールを用いて再度ボールミルを行った。ボールミル条件は 500rpm, 10min とした。このようにボールミル条件を変えたので、 $x=0.5$  についてもセラミックスを作製した。

Fig.6 に  $x=0.4, 0.5, 0.6$  のセラミックスの外観を示す。焼結は  $1400^\circ\text{C}$ , 16h, 酸素中で行った。セラミックスはいずれも透明性を示した。その透明性は不均一であるが  $x=0.6$  のセラミックスは透明な領域が多い。セラミックスの相対密度は  $x=0.4, 0.5, 0.6$  でそれぞれ 98.3%, 98.3%, 98.9% であった。また、波長 1310nm において透過率は  $x=0.4, 0.5, 0.6$  でそれぞれ 57%, 59%, 68% と  $x=0.6$  で高くなった。

Fig.7 に  $x=0.4, 0.5, 0.6$  のセラミックスの X 線回折パターンを示す。結晶系は  $x=0.4$

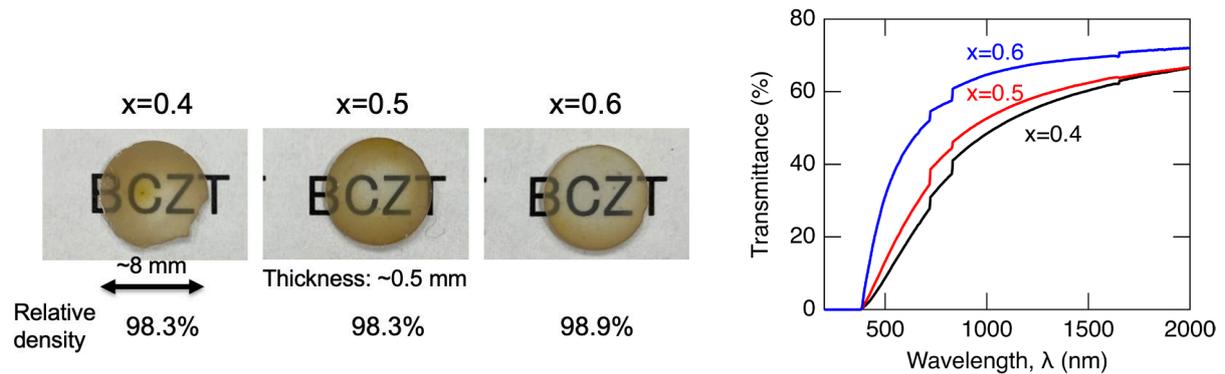


Fig.6 Photograph and transmittance spectra of BCZT ( $x=0.4, 0.5$ , and  $0.6$ )+5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics prepared with planetary ball-milling and sintering at  $1400^\circ\text{C}$  for 16h in an oxygen atmosphere.

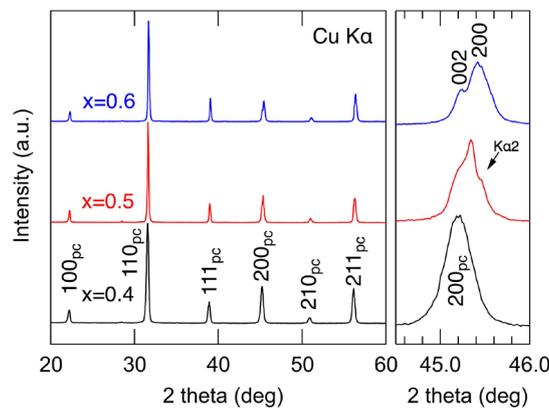


Fig.7 XRD patterns of BCZT ( $x=0.4, 0.5$ , and  $0.6$ )+5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics prepared with planetary ball-milling and sintering at  $1400^\circ\text{C}$  for 16h in an oxygen atmosphere.

は菱面体晶、 $x=0.5, 0.6$ は正方晶であり、 $x=0.5$ の方が結晶異方性が小さい。この結晶系の $x$ 依存性は $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 添加なしの先行研究の結果におおよそ一致している。

SEMによりこれらセラミックスの微構造を観察したところ、中心部の平均粒径は、 $x=0.4, 0.5, 0.6$ でそれぞれ $6.2 \pm 3.0 \mu\text{m}$ ,  $6.5 \pm 2.6 \mu\text{m}$ ,  $5.8 \pm 2.2 \mu\text{m}$ であり、組成 $x$ に大きく依存しなかった。一方、外周部の平均粒径は、 $x=0.4, 0.5, 0.6$ でそれぞれ $14.1 \pm 5.8 \mu\text{m}$ ,  $11.9 \pm 4.2 \mu\text{m}$ ,  $9.0 \pm 2.7 \mu\text{m}$ であり、中心部よりも大きくなっている。平均粒径が大きくなると気孔のサイズも大きくなると考えられ、そのため光が散乱されやすくなり、周辺部が不透明となるとも考えられるが、実際のところはよくわからない。セラミックスの透明性が $x$ により変化したのは、次で説明するようにドメイン構造によるものと考えている。

#### 4. 誘電性、強誘電性、電気光学効果の測定

遊星ボールミルを用いて粉末を粉砕し、 $1400^\circ\text{C}$ ,  $16\text{h}$ , 酸素中で焼結したBCZT ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) +  $5\text{mol}\%$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$ セラミックスの電気特性評価をおこなった。誘電性、強誘電性評価には、セラミックスを $3\text{mm} \times 3\text{mm} \times 0.5\text{mm}$ の形状に加工し、 $3\text{mm} \times 3\text{mm}$ の面にスパッタリングで金電極を形成した。誘電特性はLCRメータを用いて温度を $20^\circ\text{C}$ 付近から $150^\circ\text{C}$ まで昇温しながら測定した(昇温速度 $3^\circ\text{C}/\text{min}$ )。強誘電体特性は $20^\circ\text{C}$ で強誘電体特性評価装置を用いて評価した。

Fig. 8にBCZT ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) +  $5\text{mol}\%$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$ セラミックスの誘電特性(比誘電率、 $\tan \delta$ )の温度依存性を示す。比誘電率はキュリー温度(立方晶への相転移温度)で最大値を取り、 $x=0.4, 0.5, 0.6$ のキュリー温度はそれぞれ $57, 48, 50^\circ\text{C}$ であった。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を添加しないBCZTのキュリー温度は $x=0.4, 0.5, 0.6$ でそれぞれ $73, 91, 97^\circ\text{C}$ なので、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ の添加により低下していることがわかる。これはBCZTの結晶格子にLiが固溶していることに起因している。X線回折の結果では、 $20^\circ\text{C}$ における結晶系は、 $x=0.4$ は菱面体晶、 $x=0.5, 0.6$ は正方晶であった。 $x=0.5$ では結晶異方性が低下しており、菱面体晶と正方晶の相境界組成に近いはずである。結晶系が2相共存すると強誘電体ドメインが微細化することがチタン酸ジルコン酸鉛(PZT)セラミックスで知られている。屈折率は異方性を持つので、結晶格子の向きの揃った領域であるドメインの境界領域(ドメイン壁)では光が散乱される。そのためドメインサイズが小さく、ドメイン壁の領域が多くなる $x=0.5$ では光が散乱されやすく、透過しにくくなる。また、 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ を添加していないBCZTでは $x=0.35$ の $60^\circ\text{C}$ 付近に菱面体晶と正方晶と立方晶の三重点が存在する。 $\text{Li}_2\text{CO}_3$ 添加によりその三重点の温度も低下していると考えられ、これにより $x=0.4$ のセラミックスのドメインサイズは小さくなり、透明

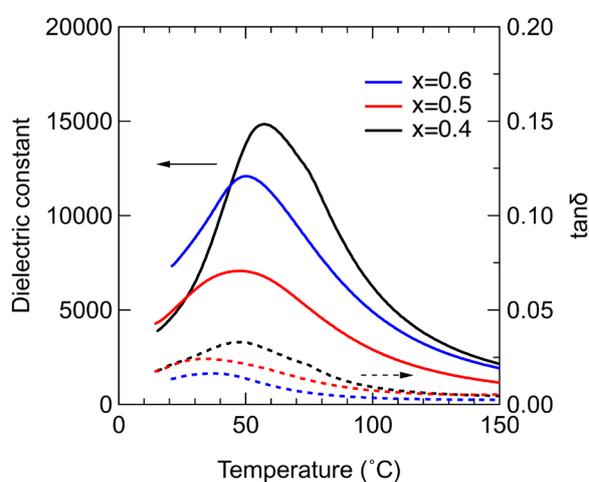


Fig. 8 Temperature dependence of the dielectric properties of BCZT ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) +  $5\text{mol}\%$   $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics prepared with planetary ball-milling and sintering at  $1400^\circ\text{C}$  for  $16\text{h}$  in an oxygen atmosphere. The measuring frequency:  $1\text{kHz}$ .

になりにくいものと考えられる。そのため正方晶の  $x=0.6$  が最も透明性が高かったと考えられる。

Fig.9 に BCZT( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) + 5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  セラミックスの分極ヒステリシスループを示す。一般的な強誘電体の分極ヒステリシスループを観察することができた。抗電界は 2kV/cm 程度であり、組成に大きく依存しない。電気光学効果を測定するためには BCZT が持つ自発分極の向きを電界を印加して揃える必要がある。本研究ではユニポーラの三角波(電界強度 20kV/cm, 周波数 0.1Hz)を 10 回印加した。

Fig.10 に電気光学効果を測定するための試料とセットアップを示す。透明セラミックスは  $7\text{mm} \times 0.6\text{mm} \times 0.4\text{mm}$  の棒状に加工し、 $7\text{mm} \times 0.4\text{mm}$  の面に電極を形成した。この電極面に電界を印加しながら  $7\text{mm} \times 0.6\text{mm}$  の面にレーザー光(波長: 1310nm)を照射し、透過させた。ここで、セラミックス試料は直交した偏光板の間に置いてあり、電場方向が偏光面の  $\pm 45^\circ$  の角度をなしている。

Fig.11 に BCZT ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) + 5mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  セラミックスの電気光学効果測定の結果を示す。電界を印加

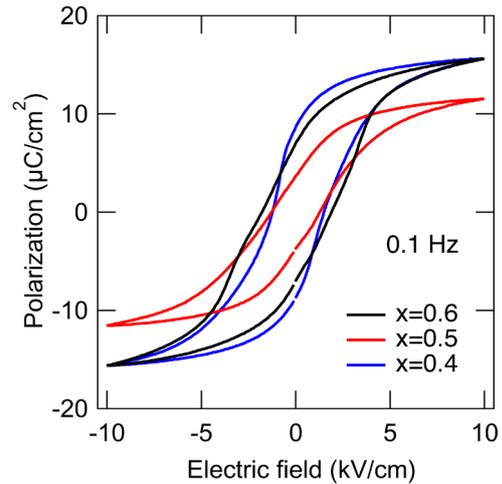


Fig.9 Polarization - electric field loops of the dielectric properties of BCZT ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) + 5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics prepared with planetary ball-milling and sintering at  $1400^\circ\text{C}$  for 16h in an oxygen atmosphere. The measuring frequency: 0.1Hz.

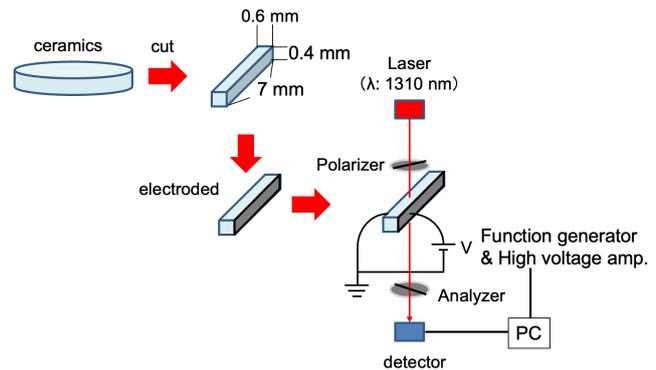


Fig.10 Experimental setup for measuring electrooptic effect

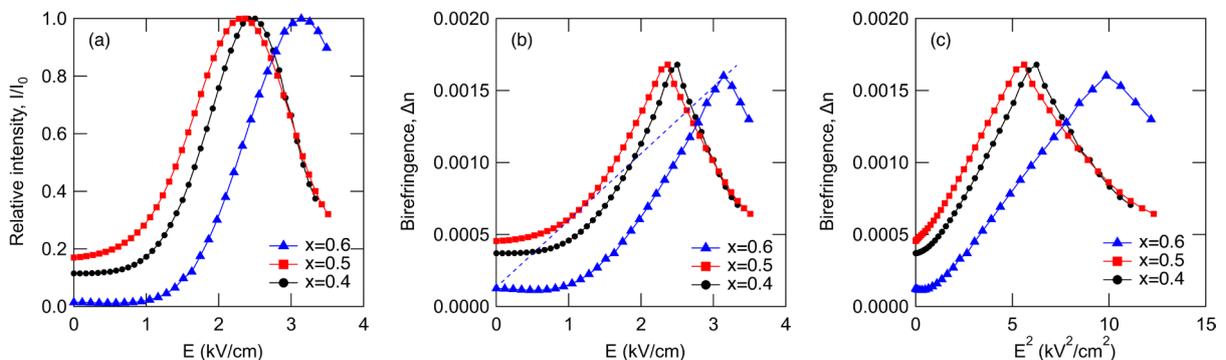


Fig.11 Electrooptic effect of BCZT ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) + 5 mol%  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  ceramics prepared with planetary ball-milling and sintering at  $1400^\circ\text{C}$  for 16h in an oxygen atmosphere. (a)  $I/I_0$  vs.  $E$ , (b)  $\Delta n$  vs.  $E$ , and (c)  $\Delta n$  vs.  $E^2$ .

しないと光が通らない(通りにくい)が、印加すると光が透過することがわかる (Fig.11 (a))。つまり電気光学効果を示す。 $x=0.4, 0.5$  では電界を印加していなくても光が一部透過している。これは BCZT に光の偏光面を回転させる性質があるためと考えられる。 $x=0.6$  ではあまり回転しないが、この原因について現段階ではわからない。Fig.11 (a) に示した透過光の相対強度 ( $I/I_0$ ) から次式を用いることで複屈折 ( $\Delta n$ ) を計算できる。

$$I/I_0 = \sin^2(\varphi/2) \quad (1)$$

$$\varphi = \frac{2\Delta n\pi L}{\lambda} \quad (2)$$

ここで位相差  $\varphi$  は光の波長  $\lambda$ 、光路長  $L$  と複屈折  $\Delta n$  の関数である。電気光学効果には複屈折  $\Delta n$  が電界  $E$  に比例するポッケルス効果  $r$  を示す場合と電界の二乗  $E^2$  に比例するカー効果  $R$  を示す場合がある。つまり、

$$|\Delta n| = \frac{1}{2}n^3rE \quad (3)、|\Delta n| = \frac{1}{2}n^3RE^2 \quad (4)$$

今回作製したセラミックスは、Fig.11 (c) に示したように、 $\Delta n$  が  $I/I_0=1$  となる  $E=E_\pi$  まで  $E^2$  に対して直線的に増加するので、カー効果  $R$  を持つことがわかる。そこで、 $\Delta n$  の  $E^2$  に対する傾きから  $R$  を算出したところ、 $x=0.4, 0.5, 0.6$  においてそれぞれ  $R=421 \times 10^{-17}, 386 \times 10^{-17}, 283 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$  となることがわかった。これらの値は、 $\text{K}(\text{Ta},\text{Nb})\text{O}_3$  単結晶よりも小さいが ( $480 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ )、カー効果を持つ PLZT 透明セラミックス ( $91.2 \times 10^{-17} \text{ m}^2/\text{V}^2$ ) よりも大きい。なお、 $x=0.4, 0.5, 0.6$  の  $E_\pi$  は  $2.50, 2.37, 3.14 \text{ kV/cm}$  であり、波長  $1310 \text{ nm}$  における屈折率  $n$  は、まずエリプソメータを用いて波長  $400\text{-}800 \text{ nm}$  の値を測定し、これに Sellmeier の分散式を使って、波長  $1310 \text{ nm}$  の値を外挿することで求めた。その結果、 $x=0.5$  の屈折率は  $2.283$  であった。屈折率は組成において大きく変わらないと考え、 $x=0.4, 0.6$  においてもこの値を用いて上述のカー効果の値を算出した。

次に先行研究の加圧焼結法を用いて作製した BCZT はポッケルス効果を示していたので、これと比較するために見かけのポッケルス効果  $r^*$  を算出した。これには次式を用いた。

$$|\Delta n_{max} - \Delta n_{min}| = \frac{1}{2}n^3r^*(E_\pi - E_{\Delta n_{min}}) \quad (5)$$

この式は、例えば Fig.11 (b) の  $x=0.6$  についての点線に相当する。 $\Delta n_{max}$  は  $E=E_\pi$  で  $\Delta n$  がとる最大値であり、 $\Delta n_{min}$  は  $\Delta n$  が  $E=E_{\Delta n_{min}}$  でとる最小値である。式(5)より  $r^*$  を算出すると、 $x=0.4, 0.5, 0.6$  の  $r^*$  はそれぞれ  $880, 869, 790 \text{ pm/V}$  となることがわかった。 $R$  と  $r^*$  は  $x=0.4, 0.5$  で特に大きい。これは電気光学効果と圧電特性には正の相関があり、 $x=0.4$  では三重点、 $x=0.5$  では組成相境界の存在によりドメインが微細化し、圧電特性が高くなることに起因していると考えられる。また、本研究で作製したセラミックスの  $r^*$  は先行研究で報告された  $r^*=530 \text{ pm/V}$  よりも大きい。一般に圧電材料ではキュリー温度と圧電特性にトレードオフの関係があることが知られており、 $\text{Li}$  固溶によりキュリー温度が低下したことで電気光学効果が向上したものと考えられる。

## 5. 結論

本研究では通常の非加圧焼結により新規  $(\text{Ba}_{1-0.3x}\text{Ca}_{0.3x})(\text{Zr}_{0.2-0.2x}\text{Ti}_{0.8+0.2x})\text{O}_3$  ( $x=0.4, 0.5, 0.6$ ) 系電気光学透明セラミックスを作製した。出発原料に焼結助剤  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  を  $5 \text{ mol}\%$  添加し、遊星ボールミルを用いて粉碎・混合した粉末の成形体を  $1400^\circ\text{C}$ ,  $16 \text{ h}$ , 酸

素ガスフロー中で焼結することで透明性を示すセラミックスを作製できた。波長 1310nm における透過率は  $x=0.4, 0.5, 0.6$  でそれぞれ 57, 59, 68% であり、 $x=0.6$  で最も高くなることがわかった。一方、セラミックス試料の電気光学効果はカー効果を示し、 $x=0.4, 0.5, 0.6$  で  $R=421 \times 10^{-17}, 386 \times 10^{-17}, 283 \times 10^{-17} \text{m}^2/\text{V}^2$  を持ち、 $x=0.4, 0.5$  で特に高くなることがわかった。今回作製した透明セラミックスの透明性は不均一であった。その原因が定かでないが、仮焼を行い、BCZT を合成した後で、焼結することでセラミックスの透明性が均一になるのではないかと考えている。

## 6. 謝辞

本研究は、令和 2 年度(第 42 回)日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝いたします。

## 7. 参考文献

- 1) W. Liu and X. Ren, Phys. Rev. Lett., **103**, 257602 (2009).
- 2) M. Acosta, et al., Appl. Phys. Reviews, **4**, 041305 (2017).
- 3) A.D. Dupuy, Y. Kodera, and J.E. Garay, Adv. Mater., **28**, 7970 (2016).
- 4) I. Fujii, K. Hirai, T. Imai, and T. Wada, J. Ceram. Soc. Jpn., **127**, 905-911 (2019).
- 5) I. Fujii, S. Nakashima, and T. Wada, J. Am. Ceram. Soc., **102**, 1240-1248 (2019).
- 6) I. Fujii, S. Nakashima, and T. Wada, Jpn. J. Appl. Phys., **56**, 10PC04 (2017).
- 7) I. Fujii, H. Ono, and T. Wada, J. Mater. Res., **29**, 2260-2265 (2014).
- 8) I. Fujii, R. Yoshida, T. Imai, S. Yamazoe, and T. Wada, J. Am. Ceram. Soc., **96**, 3782-3787 (2013).