

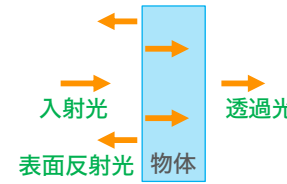
セラミックス材料学2019 (10回目)  
セラミックス材料の機能：  
光学特性

亀川 厚則

kamegawa@mmm.muroran-it.ac.jp



物質の透光性



透過光の強さ = 入射波 - (表面反射 + 内部吸収)  
||  
"損失分"

透明体・・・光の反射と吸収の少ない物質

「反射」： 空気と物体との屈折率の違いによって決まる相対量  
「吸収」： 物質の透明性を決める本質的な要素

『光の吸収』

①真の吸収 (→エネルギー吸収を伴う)

・・・物質中の電子遷移による光のエネルギー吸収現象によって生じる

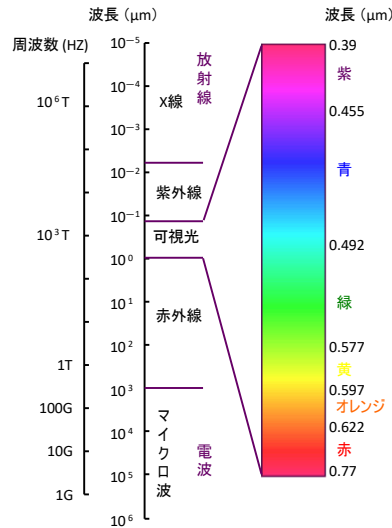
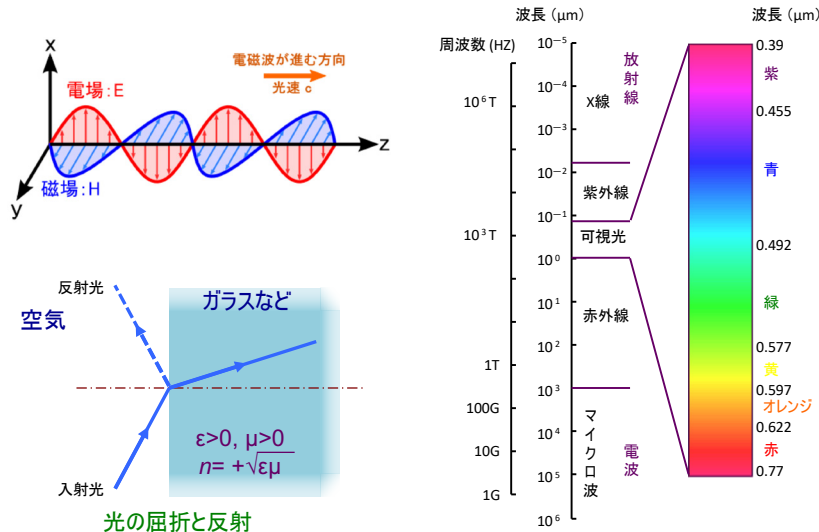
→物質を構成する原子の種類と配列 (構造)が決まると一義的に決まる「物質固有量」

↓  
可視光 ( $\lambda=0.4\sim 0.7\mu\text{m}$ ) 領域に上記固有吸収を示さないことが、透明体であるための必要条件

②散乱 (→エネルギー吸収を伴わない)

・・・物質によるエネルギーの吸収は起きず、単なるエネルギー損失のみが生じ、散乱光となる

光 (電磁波)



物質の透光性

『光の散乱』

：材料の構造に敏感な現象 (構造敏感)

「セラミックス材料の微細構造」

1. 結晶粒の集合体 (多結晶構造)
2. 結晶粒界を有する
3. 析出物、機構などの内部欠陥 (2、3は構造欠陥)

セラミックスが透光性を示す条件

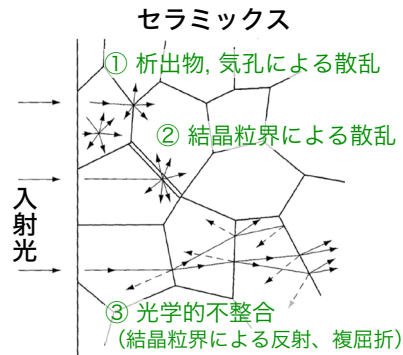
→物質として光の吸収を抑えることが必要

- ✓ 化合物可視光の真の吸収,  $\alpha$
- ✓ 材料の不完全性に基づく散乱,  $S_{im}$
- ✓ 光学異方性に起因する散乱,  $S_{op}$

基本因子	透光化上のポイント
吸収係数 $\alpha$	高純度材料を使用する 不純物混入をできるだけ抑える 各プロセスでの組成の均一化や組成変動の低減を十分に施す
散乱係数 $S_{im}$	十分な緻密化を行い、気孔率をゼロに近づける 組成を最適化し、析出物を抑える
散乱係数 $S_{op}$	異方性のないセラミックスを選ぶ 添加物など組成制御によって、異方性を小さくする。

# 不均一系媒体中を光が伝播する場合の 光の散乱の原因

- ① 焼結過程で内部に残った気孔、添加物の偏析や析出による異相および単一相内の組成のずれ(濃度変調)などによる光の散乱現象
- ② 空格子点、転位などの結晶構造上の不完全性の集合体とみなせる結晶粒界による散乱
- ③ 微結晶が光学異方性を有する場合、すなわち結晶粒界などの不連続界面において生ずる反射、屈折(複屈折)による光の散乱(・・・光学的不整合)



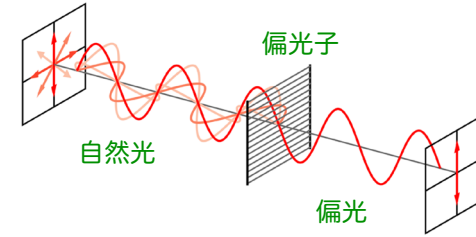
「セラミックスの透光性」・・・光吸収がなく、かつ光学的異方性を有さないことが必要

多結晶セラミックス中を通過する光の散乱を示す模式図

散乱の原因となる析出物、気孔、結晶粒界を制御することが必要  
※〈光学異方性〉・・・結晶構造に依存

立方晶系(等方的結晶)が最適(ex. Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, BeO)

偏光 (polarization) : 電場および磁場の振動方向が規則的な光のこと。



複屈折 (birefringence) : 光線がある種の物質を透過したときに、その偏光の状態によって、2つの光線に分けられることをいう。それぞれは通常光線と異常光線と呼ばれ、光学軸に対する偏光方向(電場ベクトルの向き)が異なる。

$$\Delta n = n_e - n_o$$

$\Delta n$  : 複屈折率

$n_e$  : 異常光の屈折率

$n_o$  : 通常光の屈折率

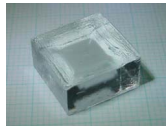


方解石の示す複屈折

# 透光性 (translucent)

物質として

散乱因子をもたない → 自由電子をもたない  
(イオン結晶、共有結合結晶)  
結晶学的に異方性が小さい



NaCl単結晶

(特に可視光領域で)

吸収因子をもたない → 電子構造に吸収因子がない



石英(SiO<sub>2</sub>)単結晶

材料として

表面で反射、散乱しない → 表面が平滑かつ十分に大きい

内部(バルク)で散乱、吸収しない → 結晶粒界や欠陥がない



Sea Glass  
(粗い表面)



NaCl 粉末



SiO<sub>2</sub>多結晶  
(大量の結晶粒界)

# 電気光学効果

電気光学効果 (electrooptic effect) :  
外部電界により屈折率の変化する現象

一次電気光学効果 (Pockels 効果)

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_0^3 r_c E$$

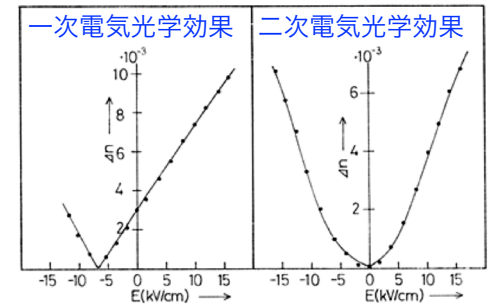
通常、 $r_c = 3 \sim 7 \times 10^{-10}$  mV

→ 強誘電相で現れる

二次電気光学効果 (Kerr 効果)

$$\Delta n = \frac{1}{2} n_0^3 R E^2$$

通常、 $R = 4 \sim 9 \times 10^{-16}$  mV



複屈折率電場特性

→ 一般的に、透光率が高く、二次の効果を利用

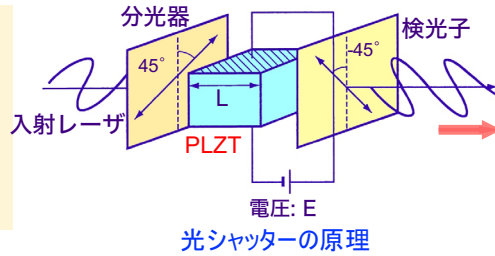
# 電気光学デバイス

## 二次電気光学効果(Kerr effect)を利用

複屈折:  $\Delta n$

$$\Delta n = -\frac{1}{2} R n^3 E^2$$

R: 二次の電気光学係数  
n: 結晶の屈折率(E=0のとき)  
E: 印加電界



## 電気光学デバイスの応用例

光シャッター、光学スイッチ、導波変調器など

メリット : 高速、高コントラスト、グラデーション  
デメリット : コスト、高い動作電圧

# 電気光学デバイスに用いられる材料

## 様々な材料の一次電気光学係数および二次電気光学係数

	材料	$r_c (\times 10^{-10} [\text{m/V}])$
一次電気光学係数 (Pockels 係数)	LiNbO <sub>3</sub>	0.17
	Ba <sub>2</sub> (K <sub>0.9</sub> Na <sub>0.1</sub> )Nb <sub>5</sub> O <sub>15</sub>	0.52
	KH <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>	0.52
	(Sr <sub>0.5</sub> Ba <sub>0.5</sub> )Nb <sub>2</sub> O <sub>6</sub>	2.10
	PLZT(8/65/35) (GS=10 $\mu\text{m}$ )	5.23
	PLZT(8/65/35) (GS=3 $\mu\text{m}$ )	6.12
		$R (\times 10^{-16} [\text{m}^2/\text{V}^2])$
二次電気光学係数 (Kerr 係数)	KTa <sub>0.65</sub> Nb <sub>0.35</sub> O <sub>3</sub>	5.30
	PLZT(9/65/35) (GS=2 $\mu\text{m}$ )	9.12
	PLZT(10/65/35) (GS=2 $\mu\text{m}$ )	1.07

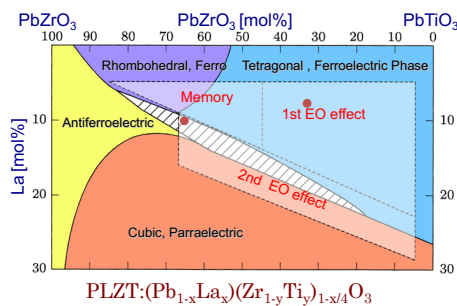
# PLZT (透光性セラミックス誘電体)

PLZT (Pb, La)(Zr, Ti)O<sub>3</sub> : PZTにLaをドーブし透明化

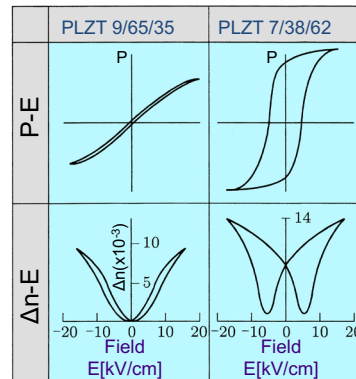
PLZTは大きな複屈折を示す

Laドーブの効果

- ① 多結晶中の気孔の減少
- ② 光学異方性の減少

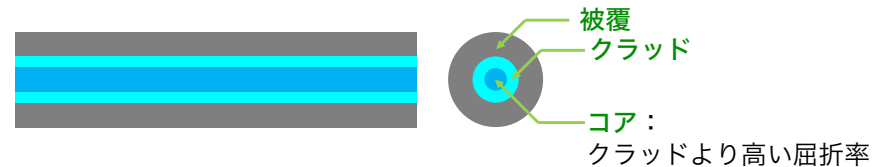


PLZTの組成と電気光学デバイスの  
応用との関係



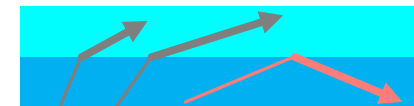
2nd order EO effect 1st order EO effect  
PLZTの分極、複屈折の印加電界依存性

# 光ファイバー (optical fiber)



光ファイバーの基本構造




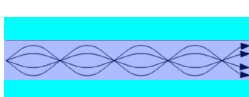

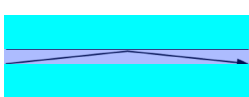
物質2 : 屈折率 低  
物質1 : 屈折率 高



光の透過と反射

光の全反射を利用

# 光ファイバーの種類と光の伝搬

光ファイバーの種類	構造	光の伝搬
ステップ インデックス型	 A: 50~200 μm B: 125~250 μm	 小 ー 大 n2 n1 n2
グレーデッド インデックス型	 A: 50~63.5 μm B: 125 μm	 小 ー 大 n2 n1 n2
シングルモード型	 A: 8~10 μm B: 125 μm	 小 ー 大 n2 n1 n2

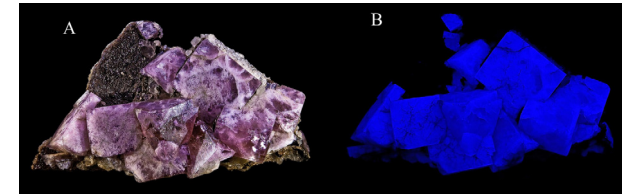
18

# 蛍光 (fluorescence)

蛍光には、光エネルギー（電磁波）を受け取り、それを再度放出する特性がある。この時、物体色に蛍光成分が加わることによって、非常に鮮明で明るい色彩を持つことが知られている。

光エネルギーを受け取る事を**励起**、再放出する事を**放出**といいその過程は非常に短く、一般的にはナノ秒オーダーの水準である。

また、受け取った光エネルギーを再放出する際、受け取った光エネルギーより長い波長で再度放出することを特徴としている。



A. 自然光

B. 紫外光(励起光)

蛍光を示すホタル石 (CaF<sub>2</sub>)

20

# 光ファイバー用材料

できるだけ透明な材料

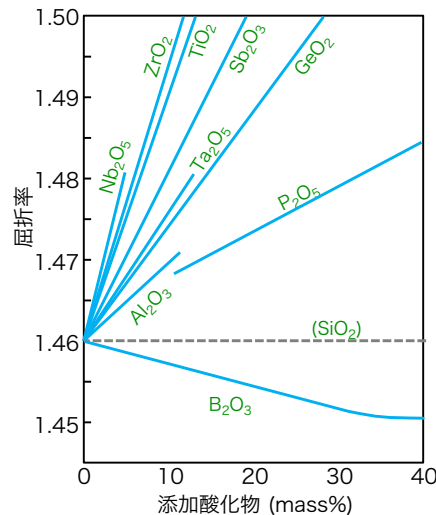
➡ 非晶質シリカ (SiO<sub>2</sub>)

粒界が無く散乱も無い  
組成添加により屈折率を変化



◆ コア(SiO<sub>2</sub>)  
+クラッド(SiO<sub>2</sub>+B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)

◆ コア(SiO<sub>2</sub>+GeO<sub>2</sub> or P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>)  
+クラッド(SiO<sub>2</sub>)



各種酸化物の添加による  
SiO<sub>2</sub>ガラスの屈折率の変化

19

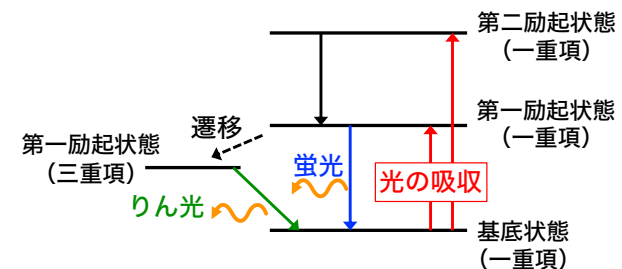
# 蛍光発光のしくみ

蛍光とりん光

普通は光をあてると発光することを指すが、従来は光を取り去ると直ちに消滅するものを**蛍光**、発光がそのまま持続するものを**りん光** (りんこう) と言う。

蛍光：紫外光・可視光を吸収した分子・イオンが電子励起され、後に中間励起状態に落ち、そこから励起光より長波長の光を放出して基底状態に戻る過程。

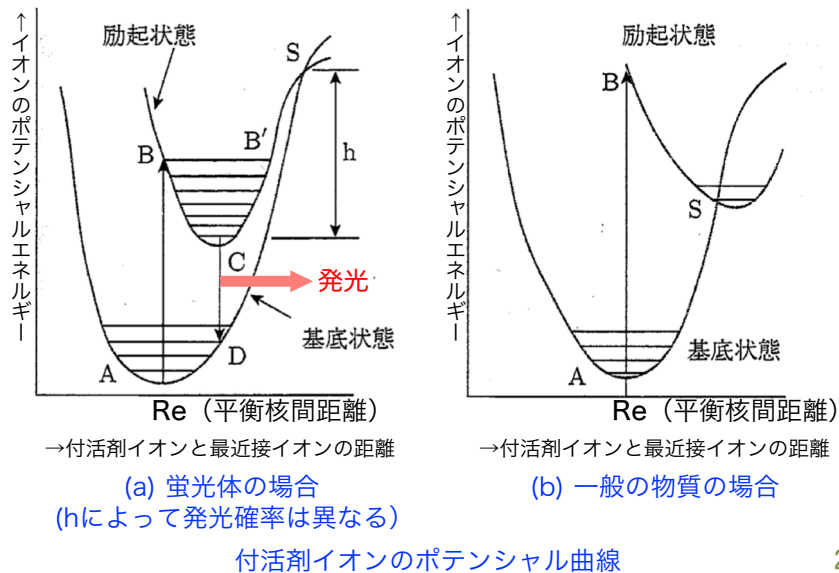
りん光：中間励起状態が準安定三重項状態の為、基底状態への変移が蛍光よりゆっくりしたものになる。そのため発光が持続される。



21



# 蛍光体のポテンシャル曲線



# 光触媒 (photocatalyst)

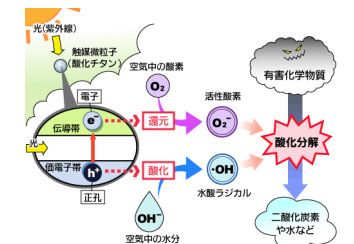
光触媒：光を照射することにより触媒作用を示す物質の総称である。  
また、光触媒作用は光化学反応の一種と定義される。

## 光触媒で起こる「化学」反応

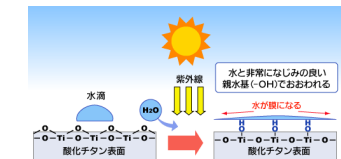
表面にコーティングした酸化チタンなどの光触媒に有機化合物が接触し、そこに光が当たると有機化合物に含まれる全部の炭素が二酸化炭素になるまで酸化分解(完全酸化反応)される。また、光触媒反応により表面が親水的になる

主に酸化チタン(TiO<sub>2</sub>)で発現する。

- ✓ ルチル型
- ✓ アナターゼ型
- ✓ アモルファス



有害化学物質分解のメカニズム

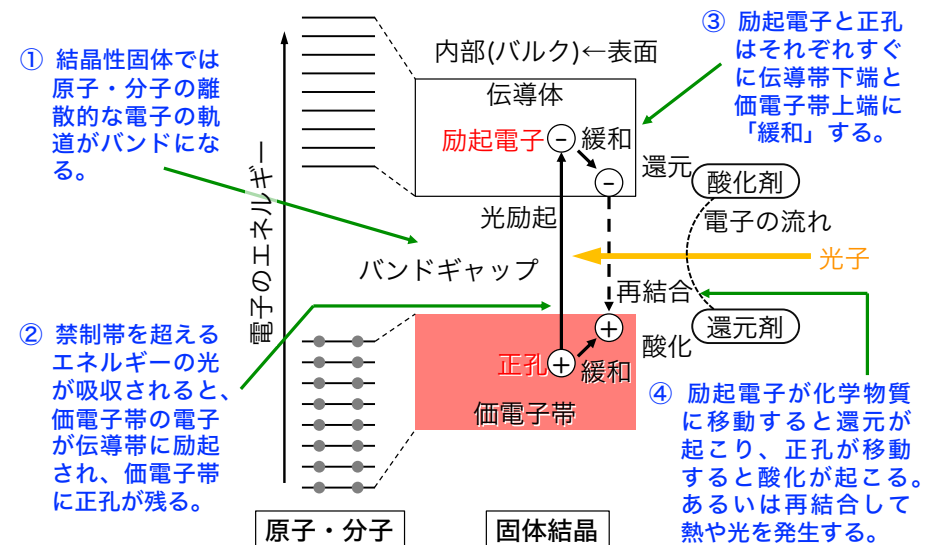


超親水性のメカニズム

# 代表的な蛍光体と用途

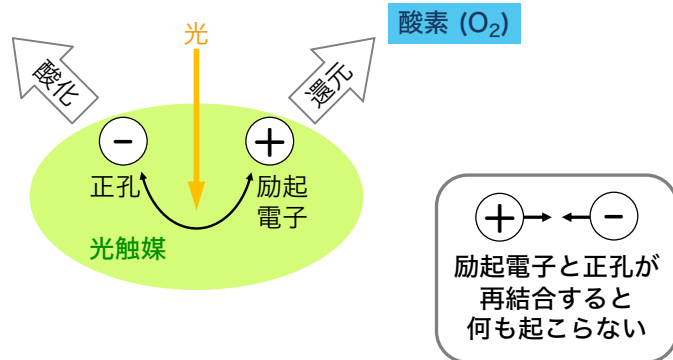
用途	励起方法	主な蛍光体 (発光色)
蛍光ランプ	主に254nm紫外線	Ca <sub>10</sub> (PO <sub>4</sub> )(F, Cl) <sub>2</sub> : Sb, Mn (white) BaMg <sub>2</sub> Al <sub>16</sub> O <sub>27</sub> : Eu (blue) (Euは2価) CeMgAl <sub>11</sub> O <sub>19</sub> : Tb (green) Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub> : Eu (red) (Euは3価)
複写用ランプ	主に254nm紫外線	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn (green)
カラーテレビ	12~27kV電子線	ZnS : Ag, Cl (blue) ZnS : Cu, Au, Al (green) Y <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : Eu (red) (Euは3価)
パソコン用CRT	~20kV電子線	Zn <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub> : Mn, As (green) Zn <sub>3</sub> (PO <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> : Mn (red)
EL	10 <sup>4</sup> ~5×10 <sup>5</sup> V/cm 交流電場	ZnS : Mn (orange)
電子顕微鏡	25~3000kV電子線	(Zn, Cd)S : Cu, Al (green)
X線増感紙	X線	CaWO <sub>4</sub> (pale) Gd <sub>2</sub> O <sub>2</sub> S : Tb (yellowish green)

# 光触媒反応の基本原理解



# 励起電子と正孔のはたらきと再結合

光触媒が光を吸収して励起電子と正孔ができる。  
 励起電子と正孔がそれぞれ還元、酸化反応を起こす。  
 酸素(O<sub>2</sub>)は励起電子と反応しやすい。



27

# メタマテリアル概論

透明マンとは魔法か未来の技術か？



29

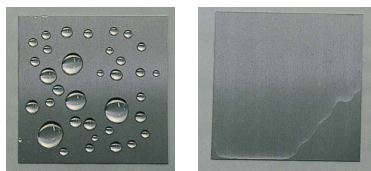
# 光触媒の応用例

酸化チタン光触媒による防汚処理



酸化チタン光触媒を塗布したテント素材 (屋外暴露5か月後の状態)

酸化チタン光触媒による超親水化



光照射前

光照射後

酸化チタンをコーティングしたステンレス板



酸化チタンコーティング部分

通常ガラス部分

酸化チタン光触媒作用により表面が親水化するため曇りが生じない

28

# 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 (電磁氣的、誘電的的特性など) 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. Walser, in: W.S. Weiglhofer and A. Lakhtakia (Eds.), "Introduction to Complex Mediums 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)

30

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

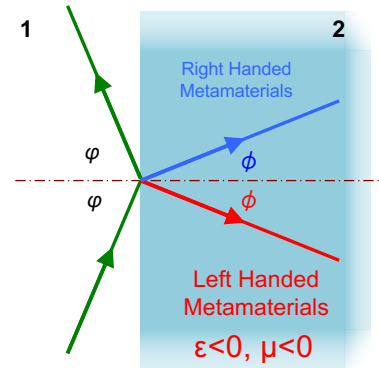
**Right Handed System:** Maxwellの電磁方程式の大前提:  $\epsilon > 0, \mu > 0$   
 ⇒ 右手の法則 (右手系)

**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:  $n_{1,2}$

$$n_{1,2} = \frac{\sin \phi_1}{\sin \phi_2} = \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$$

generalization ↓

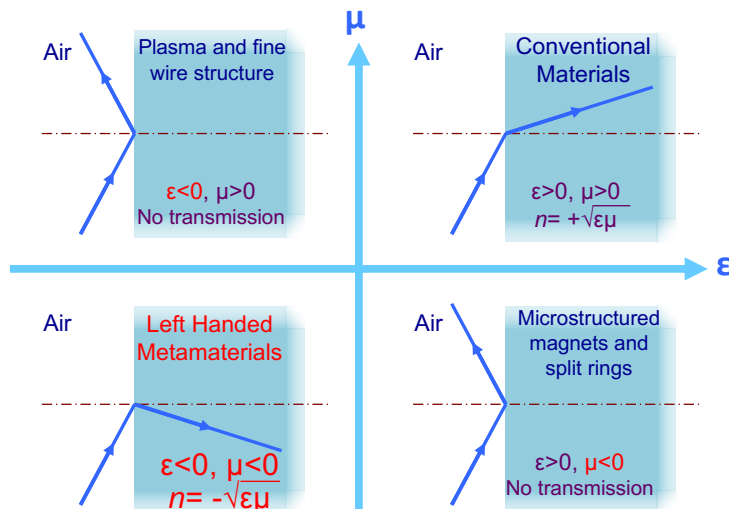
$$n_{1,2} = \frac{p_2}{p_1} \sqrt{\frac{\epsilon_2 \mu_2}{\epsilon_1 \mu_1}}$$

$p_1, p_2$ : Rightness of media

In the case of incidence from vacuum to a medium

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

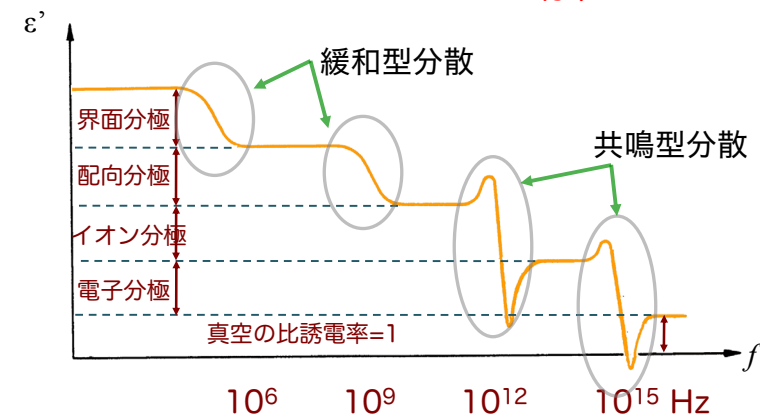
# 負の屈折率とは？ NEGATIVE REFRACTIVE INDEX



Left-Handed Materials

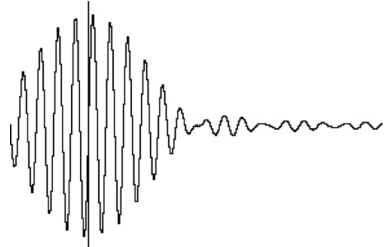
# 誘電分散 (dielectric dispersion)



$\epsilon < 0$ は存在するのか？



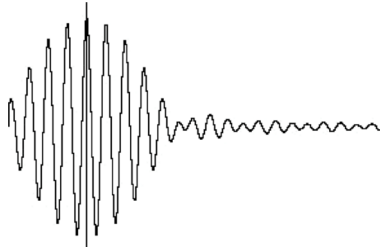
# 波の伝搬と群速度： WAVE TRANSMISSION IN RHMS & LHMS

Wave transmission in  
Right Handed Material



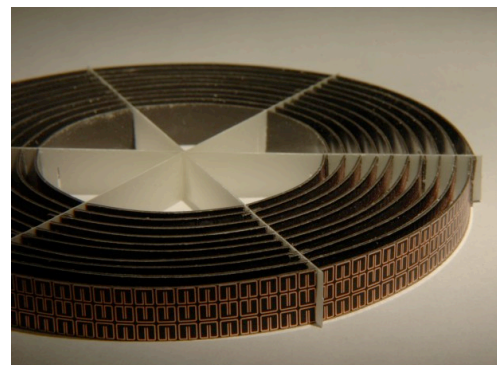
波の伝搬   
群速度 

Wave transmission in  
Left Handed Material



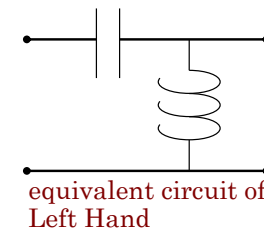
波の伝搬   
群速度 

# マイクロ波領域では透過

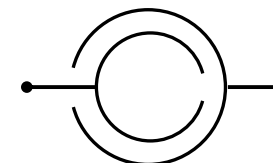


Nature 446, (2007)364 - 365.

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



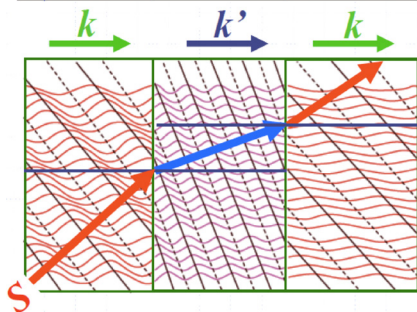
equivalent circuit of Left Hand



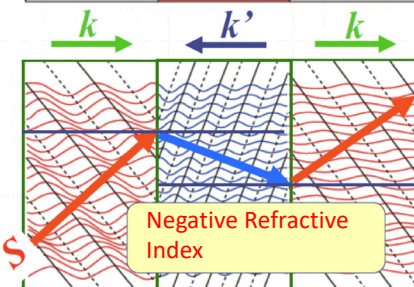
2-dimension resonator for equivalent circuit of Left-Hand

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

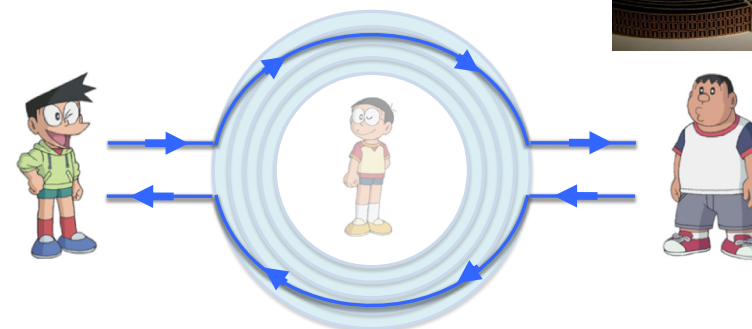
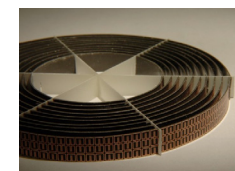
RHM	RHM	RHM
1	2	1
$\epsilon_r, \mu_r > 0$	$\epsilon_r, \mu_r > 0$	$\epsilon_r, \mu_r > 0$



RHM	LHM	RHM
1	2	1
$\epsilon_r, \mu_r > 0$	$\epsilon_r, \mu_r < 0$	$\epsilon_r, \mu_r > 0$



# 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**.