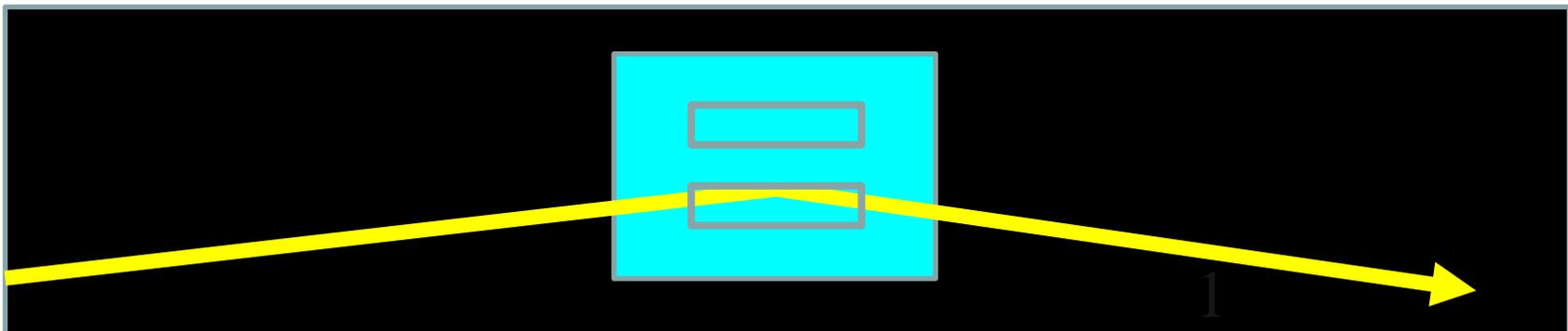


界面ポッケルス効果を用いた 新たな光変調法と界面物性探索法

東京理科大学 理学部第一部 物理学科

教授 徳永 英司

2020年10月29日



従来技術とその問題点

光の電場変調で既に実用化されているものには、固体ポッケルス結晶や液晶による光変調法があるが、

◆ポッケルス結晶

cmオーダーの単結晶が必要で高価(>10万円)

◆液晶

透明電極・液晶・偏光子の積層

単位素子 μm - mm

応答速度が遅い

等の問題がある。

従来技術とその問題点

界面物性の探索法には、[1]和周波数発生振動分光、[2]X線回折、[3]原子間力顕微鏡、[4]数値計算があるが、

[1][2][3]高価な装置と実験技術が必要

[4]分子動力学だけでは物質の電子状態が関与する光学的誘電率の予測は困難

等の問題がある。全般に構造解析は可能だが電子状態の情報への直接アクセスは困難

新技術の特徴・従来技術との比較

- 水のポッケルス効果を用いた装置は、極めて安価（数十円）で簡単な構造、ナノスケールで動作するので微小光学素子への展開容易。
- 空間反転対称性が破れた界面近傍の数10nm以内の性質（光学的誘電率、屈折率、電場強度）を反映。界面の性質の高感度な探索法となる。

背景理論 **ポッケルス効果**

(1次の電気光学効果、2次の非線形光学効果)

$$\Delta n = n_1 F$$

印加電場に比例する屈折率変化

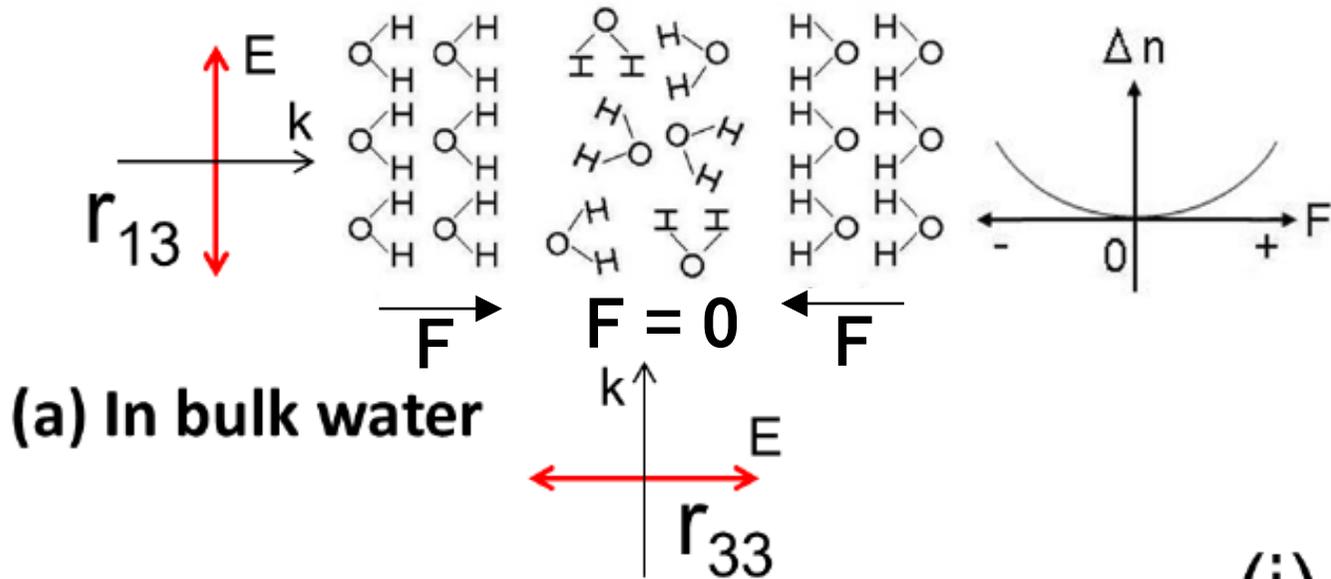
$n_1 \cong$ ポッケルス係数

$$n_i = n_0 - \frac{1}{2} n_0^3 r_{ij} F_j$$

電場 F の向きが変わると
屈折率変化の符号が反転

背景理論 ポツケルス効果には反転対称性の破れが必要

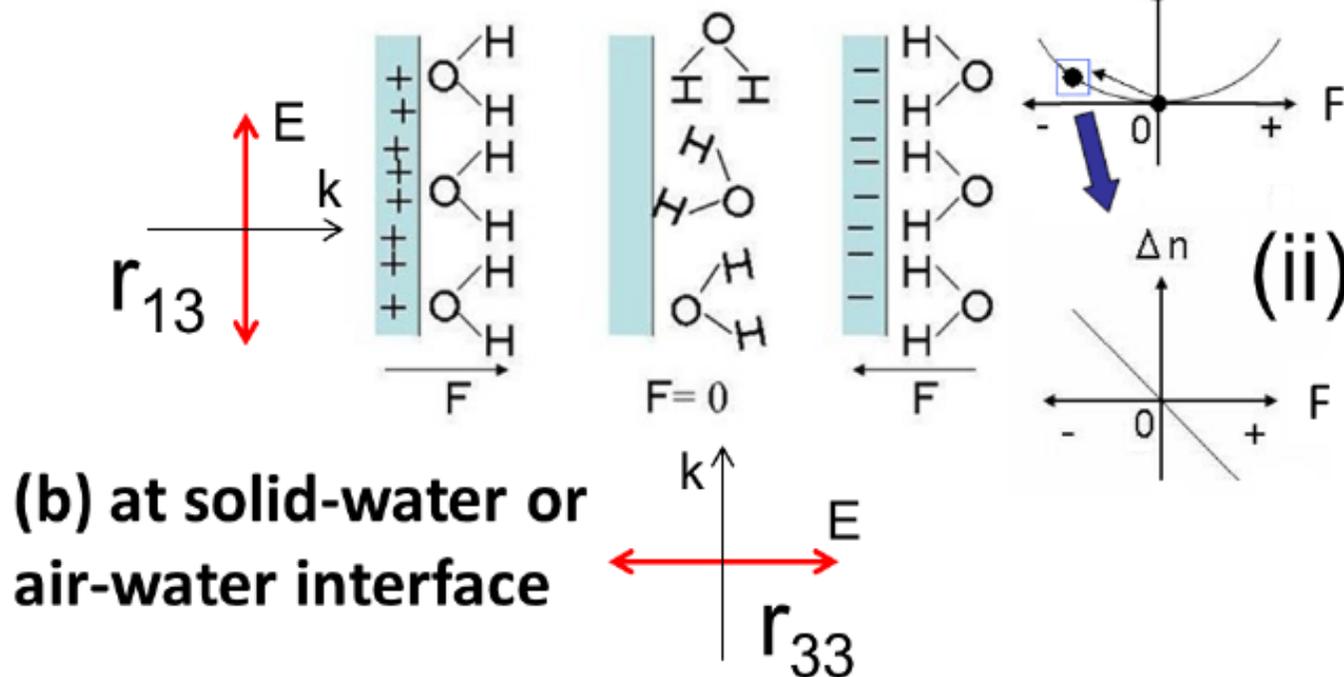
※ Fは外部電場
Eは光電場



(a) In bulk water

←バルク水中

反転対称性があり、印加電場によって水分子が配向しても、光電場からは等価に見える(空間反転で重なる= Δn の符号が同じ=ポツケルス効果は起こらない)



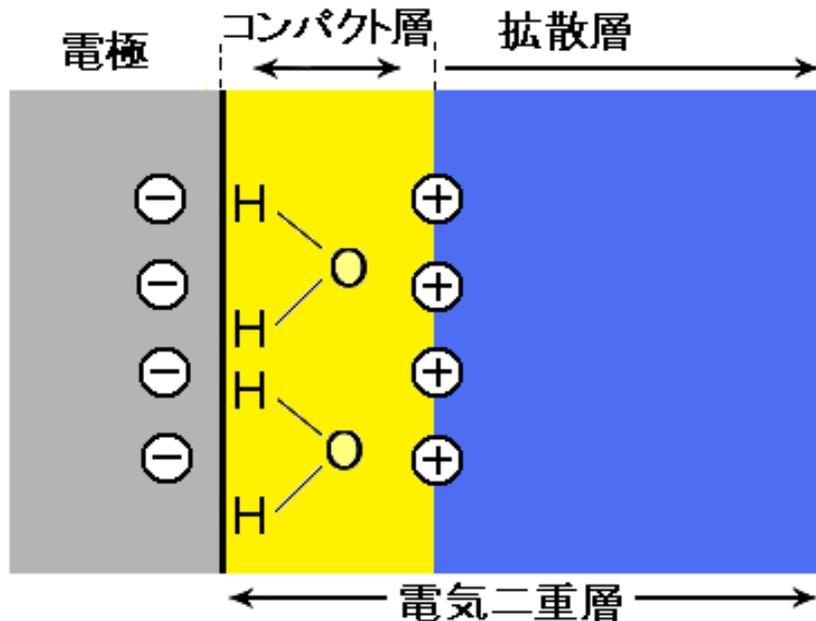
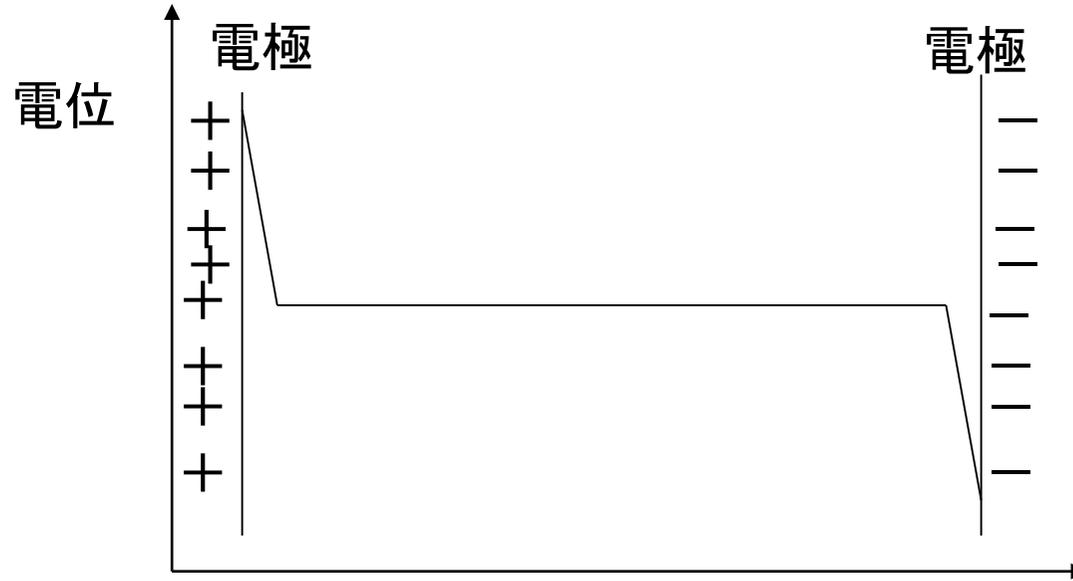
(b) at solid-water or air-water interface

←水-電極界面

電極の界面の効果で電場印加以前にも非対称性が現れ、**ポツケルス効果の発生可能**(空間反転で重ならない= Δn の符号が変化してよい)

背景

電極界面での水の電気分解などの電気化学反応は界面から数nm以内の電場の集中した層(電気二重層)で起こる。

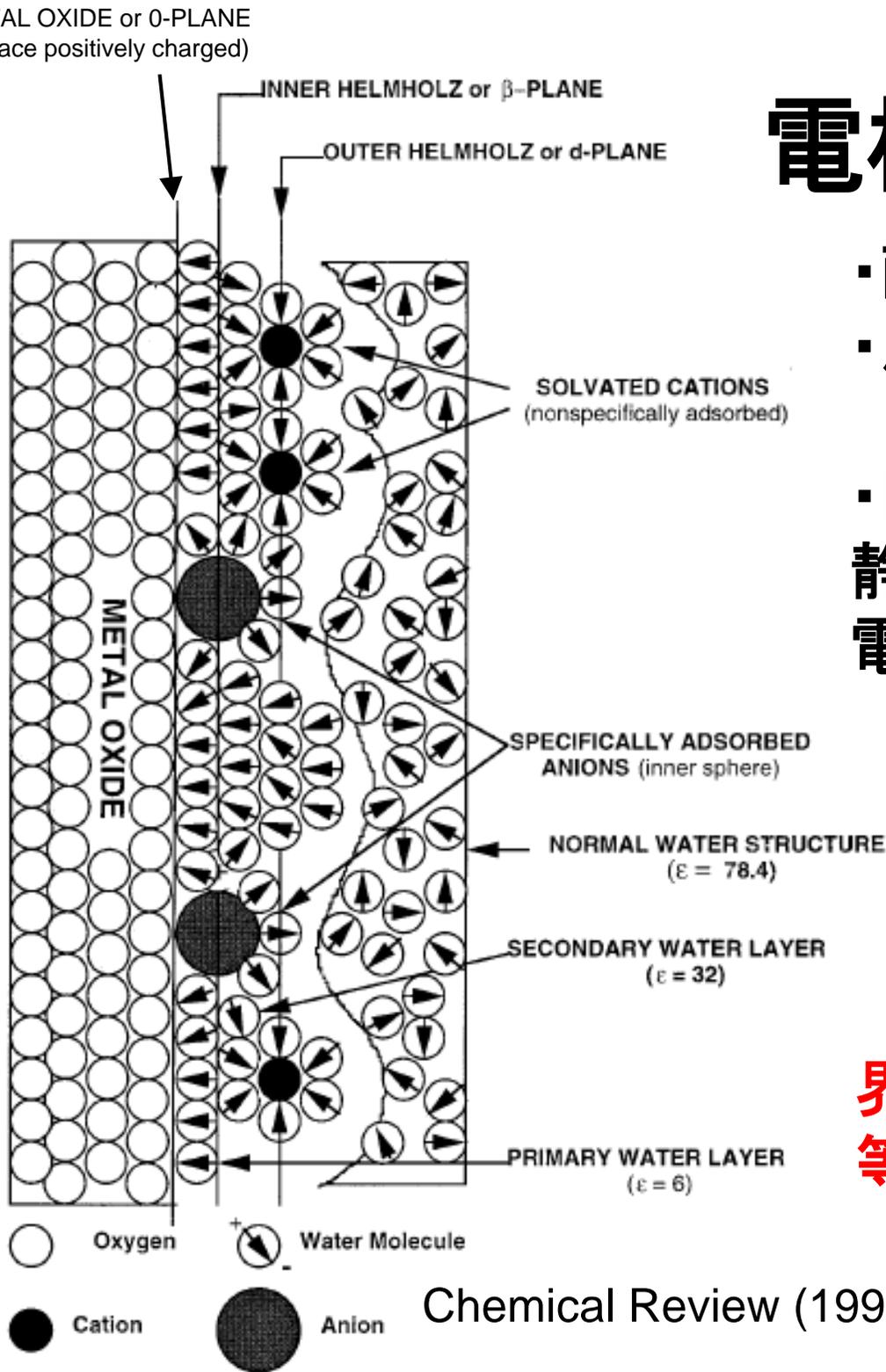


(電解質濃度:0.1Mのとき)

コンパクト層 + 拡散層 ~ 2 nm

層内電場 : ~ 10^9 V/m

電極界面での水の構造



- ・配向している
- ・圧縮されて密度がバルクよりも高い
- ・回転の自由度が凍結(制限)され、静的分極率への寄与として主に電子応答(光学的誘電率)のみが残る

バルク水	誘電率	80
界面水		<10
実測例はない		

界面での光学的誘電率がバルクと等しいかどうかは自明でない

新技術の背景原理

Y. Nosaka et al.,

Phys. Rev. B77, 241401(R) (2008).

12年前の発見:

透明電極界面の電気二重層内の水が
巨大なポッケルス係数を持つ

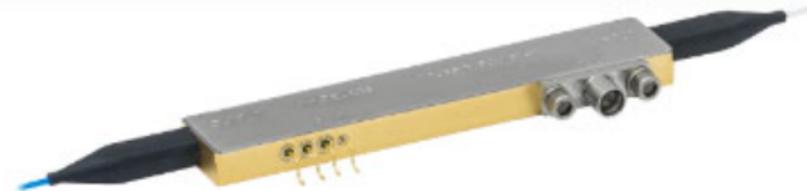
$$\text{水:} \begin{cases} r_{33} = (2.5 \pm 0.6) \times 100 \text{ pm/V} \\ r_{13} = (2.0 \pm 0.3) \times 100 \text{ pm/V} \end{cases}$$

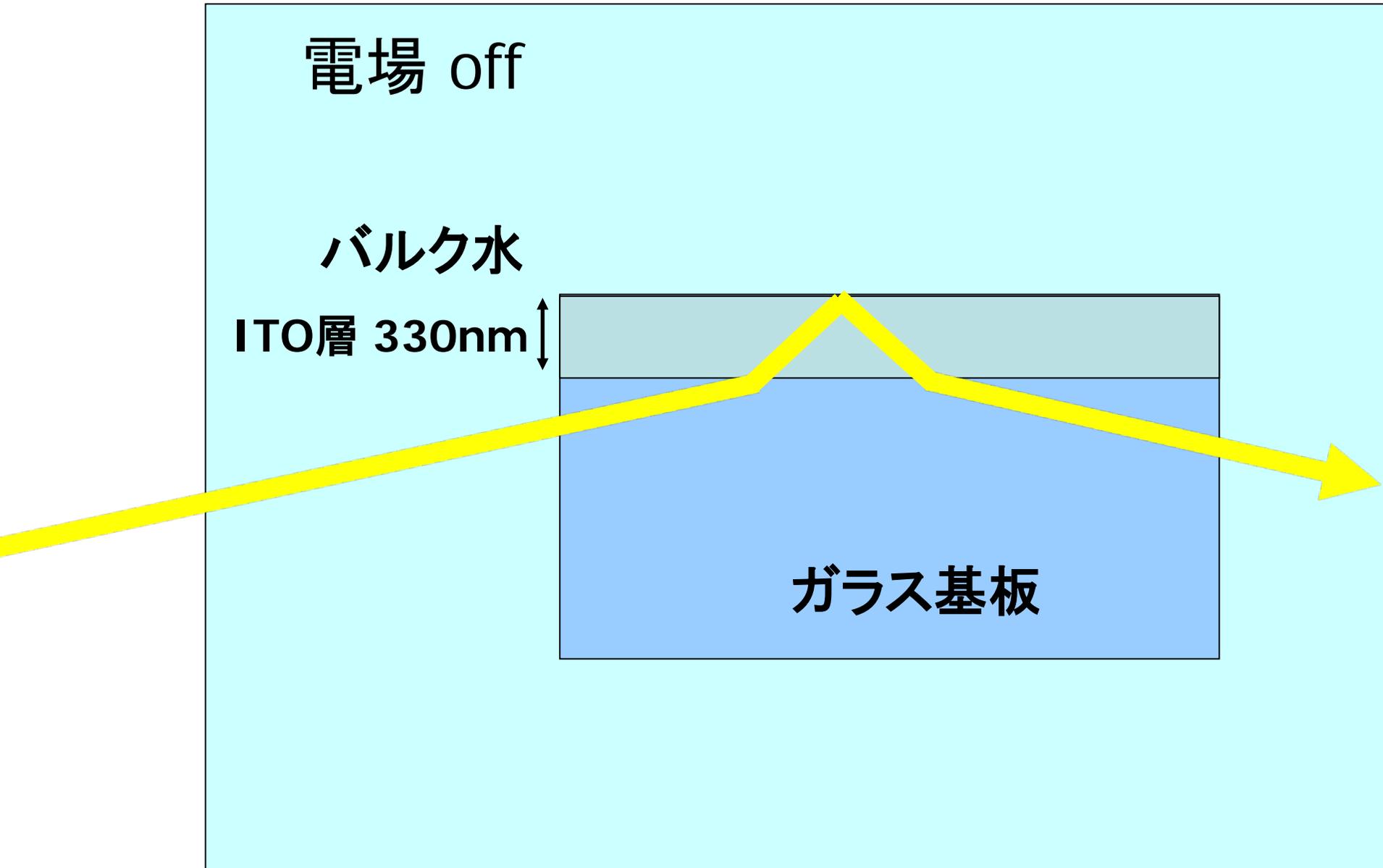
10 GHzニオブ酸リチウム変調器 (LN変調器)

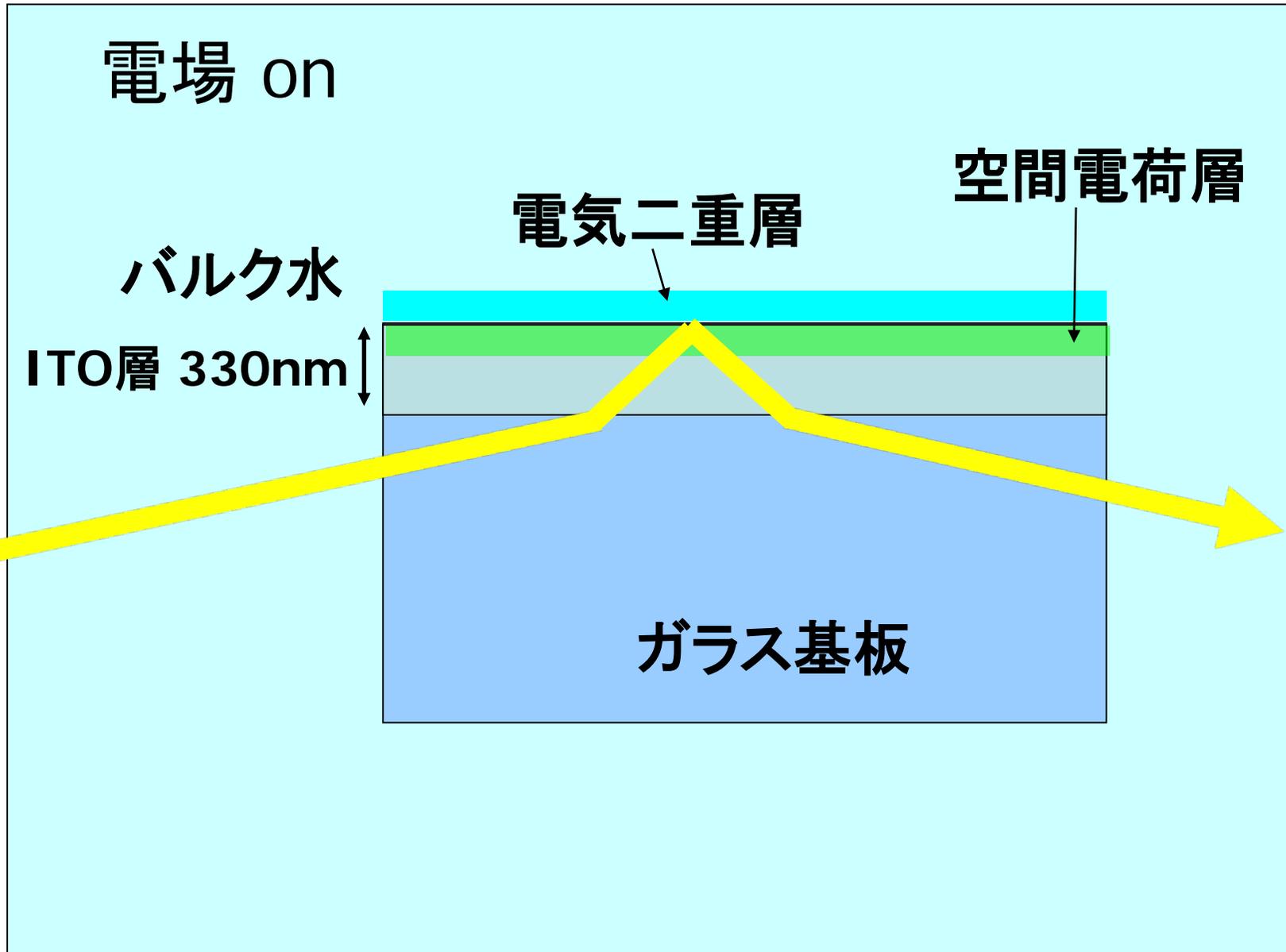
- ▶ 10 GHz Intensity Modulators, X- and Z-Cut LiNbO₃
- ▶ 10 GHz Phase Modulators, Z-Cut LiNbO₃

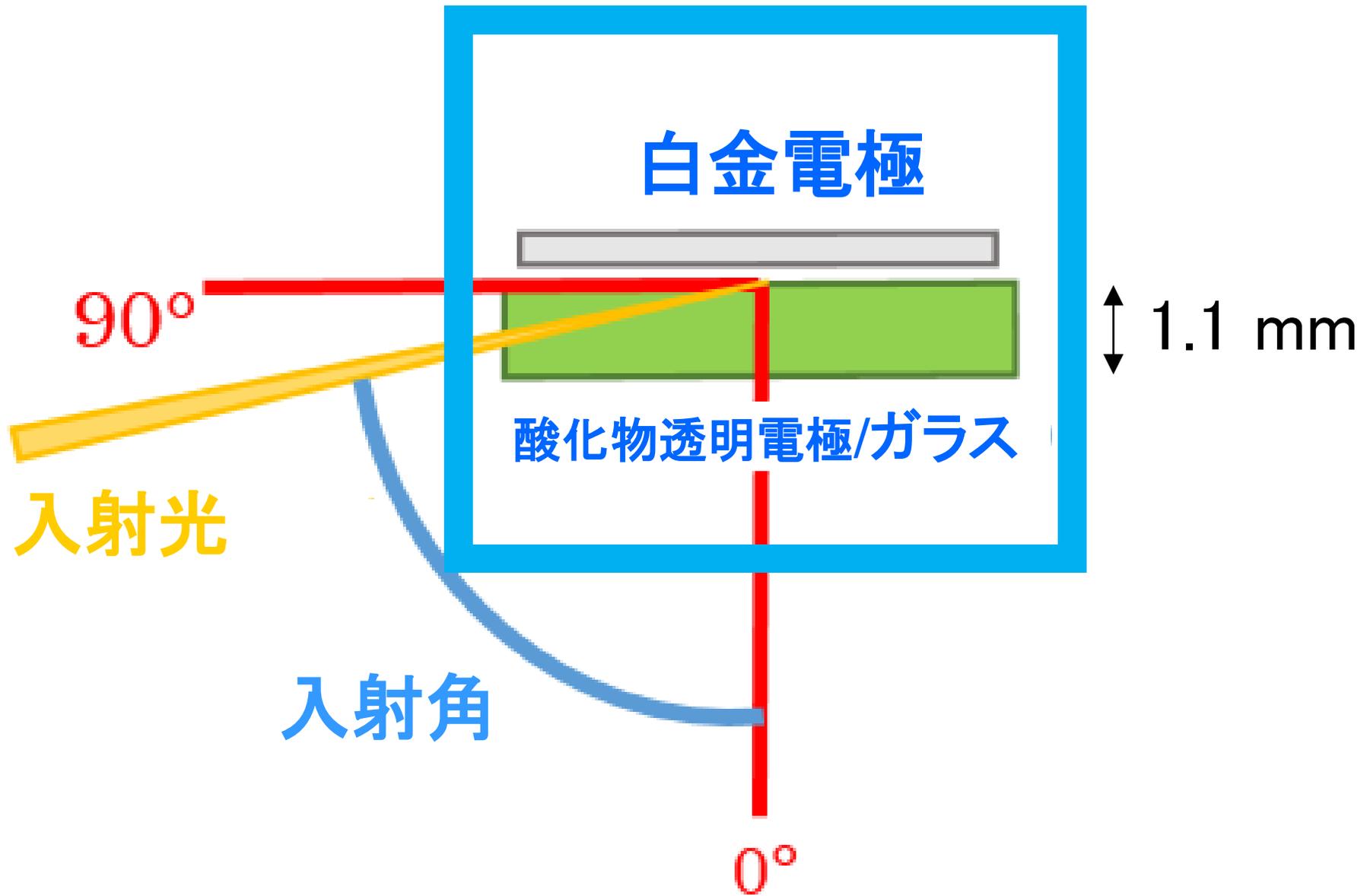
実用ポッケルス結晶: LiNbO₃ より1桁大きい

$$\begin{cases} r_{33} = 30.8 \text{ pm/V} \\ r_{13} = 8.6 \text{ pm/V} \end{cases}$$









市販の透明電極基板 側面を手研磨

新規法 TCO基板

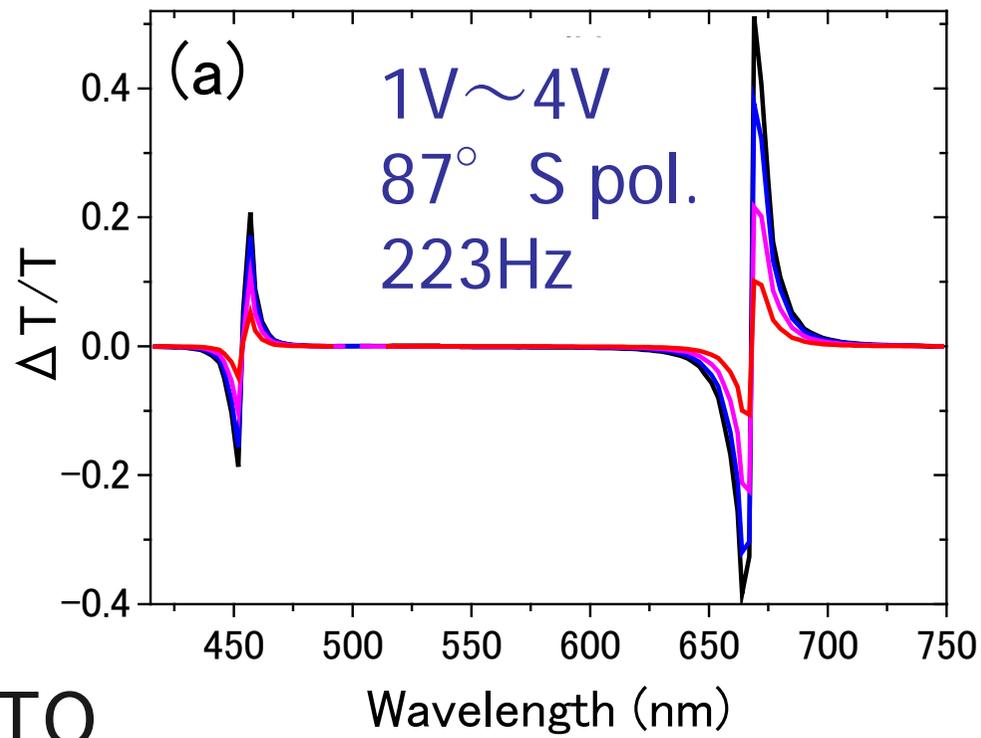
100%近い振幅変調
が可能

100nmSnO₂/300nmITO
on 1.1mm ガラス

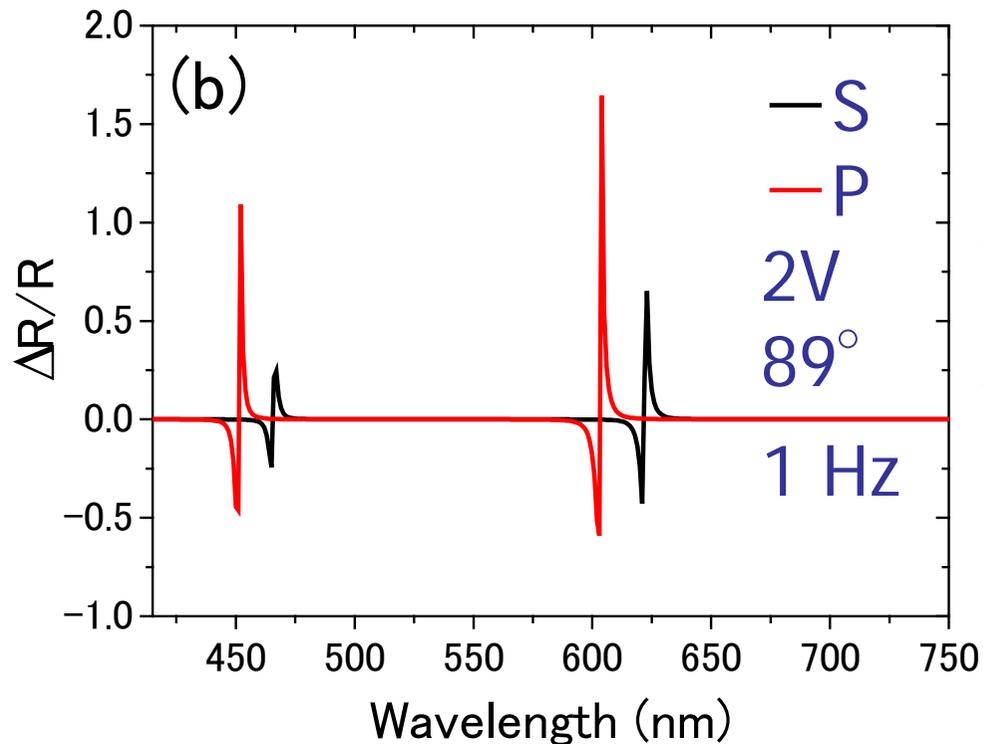
計算はすべて

$\Delta n = -0.1$ in 2nm EDL

$\Delta n = -0.0032$ at 500 nm
in 30nm SCL



実験



計算:
転送行列法

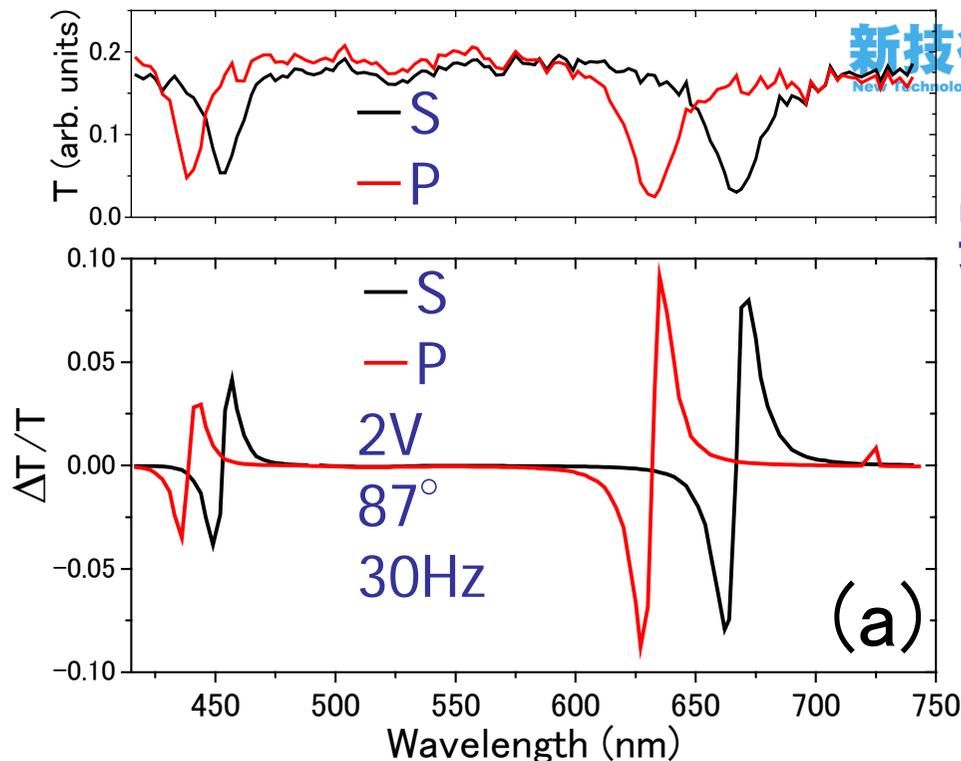
新規法 TCO基板

透過スペクトル と

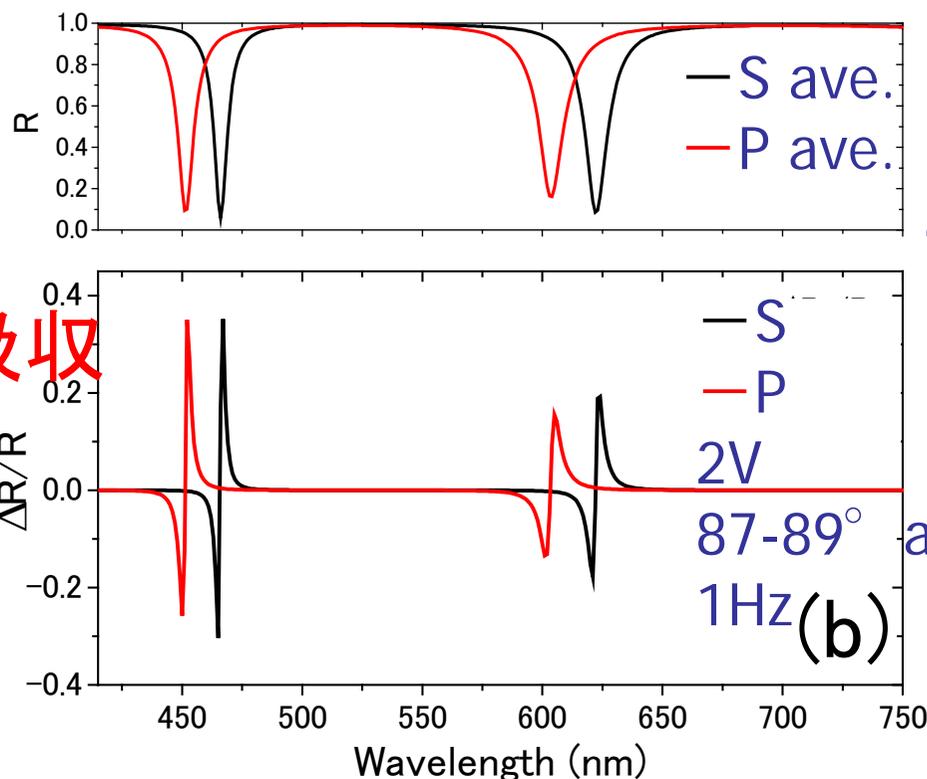
透過率変化スペクトル

透過スペクトルに鋭い共鳴吸収
吸収dipの波長がシフト

→dip付近の波長で深い
強度変調が可能

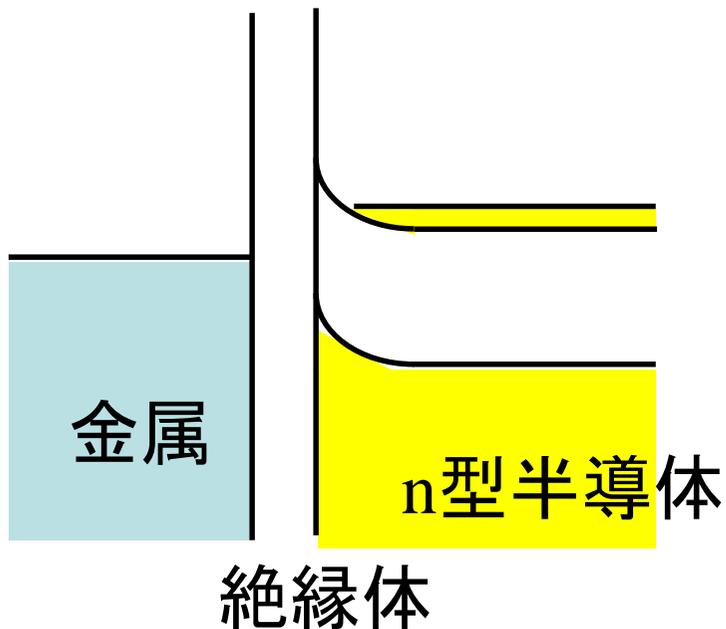
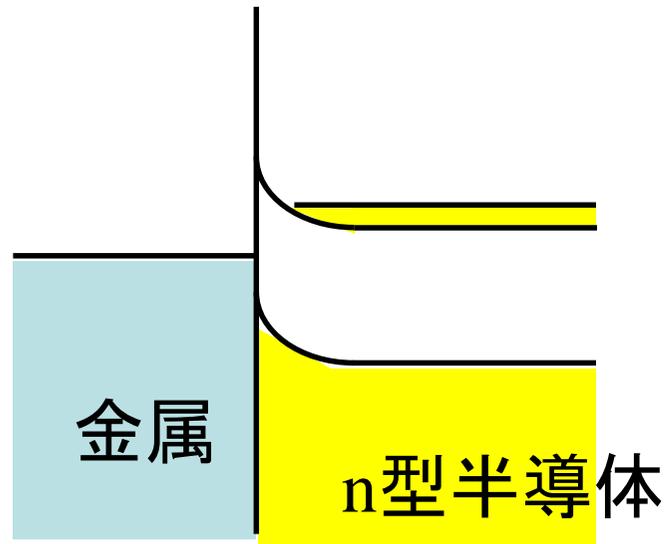


実験



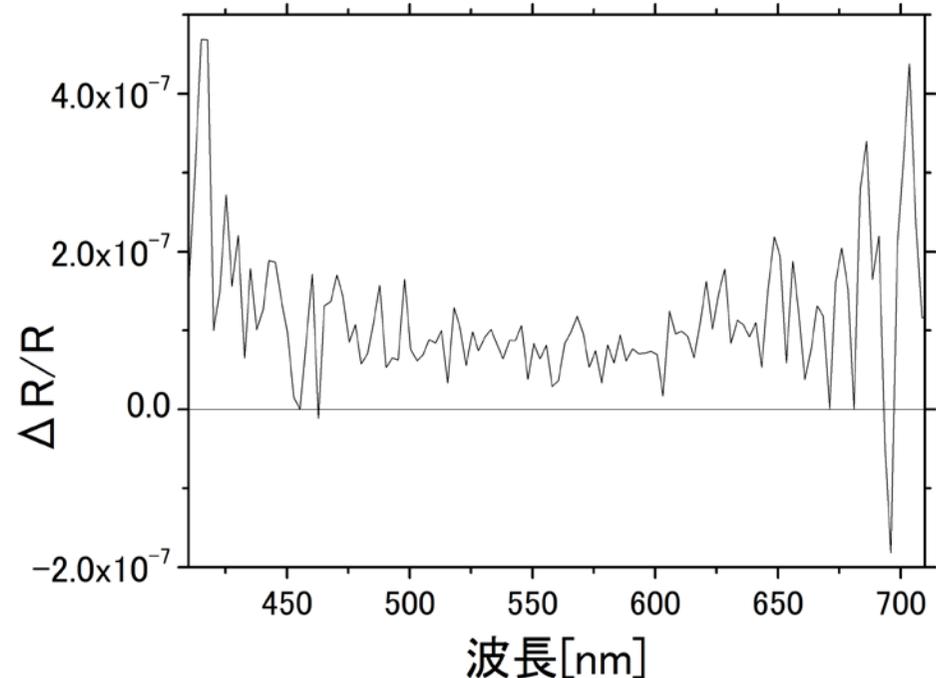
計算

さらなる可能性 金属-透明電極 界面



完全固体試料 (ITOに銀を100nm程度蒸着) でも信号 予備実験の結果 (全反射でなく、透明電極—金属の界面の金属反射を利用して増強可能)

増強効果なしの実験



まとめ①

電極界面のナノメートルオーダーの水の層(電気二重層)の巨大なポツケルス効果とITO薄膜の共振器効果により数Vの印加で1に近い変調の深さの光変調を実現

深い変調が起こる波長は狭帯域で指向性設計(透明電極膜厚や入射角)により制御可能

安価、nmオーダーの厚さ
<30円(10mm角ITO基板)

まとめ②

バルクでポッケルス効果を示さない材料の
界面のポッケルス効果を利用した変調素子

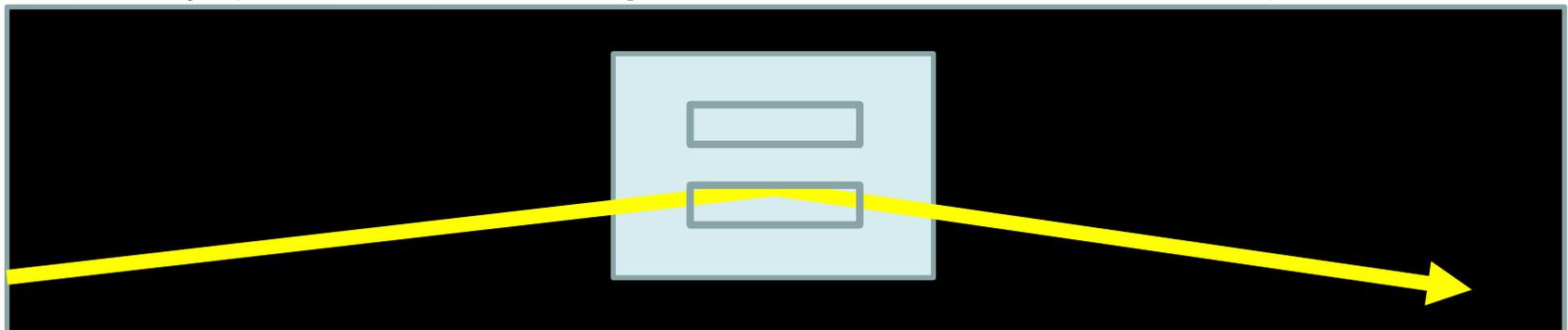
液体を利用した光変調素子

電気二重層 光変調素子

(光変調＝外部電場印加による光変調)

世界で
初めて

欠点：応答速度 電気二重層の形成時間で制限



透明電極(ITO)界面で水以外の極性溶媒もポッケルス効果

$H_2O > MeOH > EtOH > > DMSO$

電極界面の水のポッケルス効果は電極材料にも依存

$ITO > TiO_2 > GaN > > Pt, Au, Ag$

水素結合性の溶媒も大きなポッケルス係数

酸化物電極界面で大きなポッケルス係数

仮説:

すべての液体の中で水が最大のポッケルス係数を持つ

ポッケルス係数の大きさを決定する物理的メカニズムは不明

電極界面での水分子の配向のみでは説明できず

水素結合？ 電極界面との相互作用？

想定される用途

- 変調器

 - ポッケルス結晶の代替（高速化必要）

 - 透明電極で被覆された導波路

 - 深紫外光変調器（水が透明な170 nmまで）

 - マイクロ流路上のマイクロ光変調器

 - 透明光集積回路

- ディスプレイ

 - 液体と透明電極によるディスプレイ

- センサー

 - 液中の固液界面の屈折率、電場、電解質濃度、

 - 電気二重層の厚さのセンサー

実用化に向けた課題

- (電極の種類と液体の種類を与えたときに信号の大きさが予測できるような)液体のポツケルス効果のメカニズムは未解明。
- 透明電極の種類によっては信号がもっと大きくなる可能性。
- 高速応答化(*) 水分子の応答は高速のはず
- 円形導波路(ファイバー構造)の作製と信号取得。
- 実際にマイクロスケールの変調素子構造の作製と信号実証。

(*)電気二重層の形成時間で律速 ~200Hz

企業への期待

- 信号増強や高速化、微細化での共同研究希望。
- 透明電極、光ファイバー、微細加工、薄膜、電気光学結晶、電気化学の技術を持つ企業との共同研究を希望。

本技術に関する知的財産権

- 発明の名称 : 光変調素子及び光変調方法
- 出願番号 : 特願2019-116939
- 出願人 : 学校法人東京理科大学
- 発明者 : 徳永英司、他2名(計3名)

本技術に関する文献

Giant Pockels effect in an electrode–water interface for a “liquid” light modulator

OSA Continuum 2, 3358–3374 (2019)

界面ポッケルス効果を用いた巨大光変調と界面物性探索

化学工業 2020年7月号 (vol.71, pp.393-400)

お問い合わせ先

東京理科大学

研究戦略・産学連携センター

名久井 恒司（担当URA）

TEL 03-5228-7431

FAX 03-5228-7442

E-mail ura@admin.tus.ac.jp