

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2019-28395

(P2019-28395A)

(43) 公開日 平成31年2月21日(2019.2.21)

| (51) Int. Cl.               | F I            | テーマコード (参考) |
|-----------------------------|----------------|-------------|
| <b>G02F 1/355 (2006.01)</b> | G02F 1/355 501 | 2K102       |
| <b>C30B 29/12 (2006.01)</b> | C30B 29/12     | 4G077       |
| C30B 7/06 (2006.01)         | C30B 7/06      |             |

審査請求 未請求 請求項の数 9 O L (全 14 頁)

|                                                                                                                                                                                                                 |                                                                                                                                                                                                                                                                                                       |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <p>(21) 出願番号 特願2017-150895 (P2017-150895)</p> <p>(22) 出願日 平成29年8月3日 (2017.8.3)</p> <p>(出願人による申告) 平成28年度、国立研究開発法人科学技術振興機構戦略的創造研究推進事業CREST「ハロゲン化金属ペロブスカイトを基盤としたフレキシブルフォトンクス技術の開発」委託研究、産業技術力強化法第19条の適用を受ける特許出願</p> | <p>(71) 出願人 504132272<br/>国立大学法人京都大学<br/>京都府京都市左京区吉田本町36番地1</p> <p>(74) 代理人 110000796<br/>特許業務法人三枝国際特許事務所</p> <p>(72) 発明者 金光 義彦<br/>京都府京都市左京区吉田本町36番地1<br/>国立大学法人京都大学内</p> <p>(72) 発明者 田原 弘量<br/>京都府京都市左京区吉田本町36番地1<br/>国立大学法人京都大学内</p> <p>(72) 発明者 阿波連 知子<br/>京都府京都市左京区吉田本町36番地1<br/>国立大学法人京都大学内</p> |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 光変調材料

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 パルスレーザー等の光を照射することにより、入射光の位相を変調させることができるフォトリフラクティブ光変調材料を提供する。

【解決手段】 フォトリフラクティブ光変調材料は、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物からなる。

【選択図】 なし

## 【特許請求の範囲】

## 【請求項 1】

ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物からなるフォトリフラクティブ光変調材料。

## 【請求項 2】

前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、変調させようとする入射光の透過率が10%以上である、請求項 1 に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

## 【請求項 3】

前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物が単結晶材料である、請求項 1 又は 2 に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

## 【請求項 4】

前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物が、一般式 (1) :



[ 式中、Rは同一又は異なって、1価のカチオンを示す。Mは同一又は異なって、遷移金属を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。nは0.8~1.2を示す。mは0.8~1.2を示す。kは2.8~3.2を示す。 ]

で表される化合物である、請求項 1 ~ 3 のいずれか1項に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

## 【請求項 5】

前記一般式 (1) におけるRが、 $-R^1NH_3^+$ 又は $-CR^2(NH_2)_2^+$ で表されるカチオン ( $R^1$ はアルキル基を示す。 $R^2$ は水素原子又はアルキル基を示す。) である、請求項 4 に記載のフォト

## 【請求項 6】

前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の光路長が100nm以上である、請求項 1 ~ 5 のいずれか1項に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

## 【請求項 7】

請求項 1 ~ 6 のいずれか1項に記載のフォトリフラクティブ光変調材料を用いたフォトリフラクティブ光変調デバイス。

## 【請求項 8】

入射光を偏光成分によって透過光と反射光に分離させる第1偏光ビームスプリッターと、変調制御用光を発生させる変調制御用光発生手段と、

前記透過光を、前記変調制御用光とともに透過させることにより位相を変調させるフォト

リフラクティブ光変調材料と、前記フォトリフラクティブ光変調材料を透過後の透過光と、前記反射光とを結合させる第

2偏光ビームスプリッターと、を備える、請求項 7 に記載のフォトリフラクティブ光変調デバイス。

## 【請求項 9】

前記第2偏光ビームスプリッターで結合された前記透過光と前記反射光との間の干渉強度を測定しつつ、前記変調制御用光によって前記透過光に引き起こされる屈折率変化を観測する、請求項 8 に記載のフォトリフラクティブ光変調デバイスを用いて入射光の位相及び偏光の変化を測定する方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【技術分野】

## 【0001】

本発明は、光変調材料に関する。

## 【背景技術】

## 【0002】

近年、光通信分野、レーザー加工分野等において、光の振幅や位相の変調を行う光変調材料を用いた光変調デバイスが使用されている。

## 【0003】

このような光変調デバイスとしては、光変調材料として液晶を用いたものが市販されて

10

20

30

40

50

いる。しかしながら、このような液晶を用いた光変調デバイスは、遅い応答速度、液晶分子の外部漏れを防ぐ密閉容器の必要性等が問題点になっており、特に応答速度が遅いことが最大の問題点である。

【0004】

また、光変調デバイスとしては、透明酸化物を用いた光変調デバイスも市販されている。この透明酸化物を用いた光変調デバイスは、電気を印加することにより光の位相を変調させるものであり、光を入射することにより入射光の位相を変調させるものではない。また、電気を印加することにより光を変調させる機能を有しつつ入射光を透過させるために透明な酸化物を使用する必要があるが、使用できる透明酸化物は、実質的にLiNbO<sub>3</sub>一択と言ってもいい状態であり、材料選択の幅が著しく狭いうえに、所望の位相変化を引き起こすためには高い電圧を印加する必要がある。

10

【0005】

さらに、光変調デバイスとしては、超音波を印加することにより入射光の位相を変調させるものもあるが、これは光を入射することにより入射光の位相を変調させるものではない。この種の光変調デバイスには、通常、TeO<sub>2</sub>結晶や石英を用いた光変調デバイスが市販されている。これらの光変調デバイスは、大きいサイズの光変調材料・結晶を使用する必要がある、薄膜化は困難であるため用途展開しにくい。

【0006】

以上のように、光を入射することにより入射光の位相を変調させる材料は現時点では知られていない。

20

【発明の概要】

【発明が解決しようとする課題】

【0007】

本発明は、パルスレーザー等の光を照射することにより、入射光の位相を変調させることができるフォトリフラクティブ光変調材料を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0008】

本発明者らは、上記課題に鑑み、鋭意研究を行った結果、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、パルスレーザー等の光を照射することにより、入射光の位相を変調させることができることを見出した。このハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、溶液法で合成することができ、薄膜化も容易であるうえに、薄くても所望の位相変化を引き起こすことができることから用途展開しやすい。本発明者らは、このような知見に基づき、さらに研究を重ね、本発明を完成した。すなわち、本発明は、以下の構成を包含する。

30

項1．ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物からなるフォトリフラクティブ光変調材料。

項2．前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、変調させようとする入射光の透過率が10%以上である、項1に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

項3．前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物が単結晶材料である、項1又は2に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

項4．前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物が、一般式(1)：



40

[式中、Rは同一又は異なって、1価のカチオンを示す。Mは同一又は異なって、遷移金属を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。nは0.8~1.2を示す。mは0.8~1.2を示す。kは2.8~3.2を示す。]

で表される化合物である、項1~3のいずれか1項に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

項5．前記一般式(1)におけるRが、 $-R^1NH_3^+$ 又は $-CR^2(NH_2)_2^+$ で表されるカチオン( $R^1$ はアルキル基を示す。 $R^2$ は水素原子又はアルキル基を示す。)である、項4に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

項6．前記ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の光路長が100nm以上である、項1~5のいずれか1項に記載のフォトリフラクティブ光変調材料。

50

項 7 . 項 1 ~ 6 のいずれか1項に記載のフォトリフラクティブ光変調材料を用いたフォトリフラクティブ光変調デバイス。

項 8 . 入射光を偏光成分によって透過光と反射光に分離させる第1偏光ビームスプリッターと、

変調制御用光を発生させる変調制御用光発生手段と、

前記透過光を、前記変調制御用光とともに透過させることにより位相を変調させるフォトリフラクティブ光変調材料と、

前記フォトリフラクティブ光変調材料を透過後の透過光と、前記反射光とを結合させる第2偏光ビームスプリッターと、

を備える、項 7 に記載のフォトリフラクティブ光変調デバイス。

10

項 9 . 前記第2偏光ビームスプリッターで結合された前記透過光と前記反射光との間の干渉強度を測定しつつ、前記変調制御用光によって前記透過光に引き起こされる屈折率変化を観測する、項 8 に記載のフォトリフラクティブ光変調デバイスを用いて入射光の位相及び偏光の変化を測定する方法。

【発明の効果】

【0009】

本発明によれば、パルスレーザー等の光を照射することにより、入射光の位相を変調させるフォトリフラクティブ光変調材料を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

【0010】

20

【図 1】本発明のフォトリフラクティブ光変調デバイスの一例を示す概略図である。

【図 2】MAPbBr<sub>3</sub>単結晶の時間分解フォトリフラクティブ測定を示す。(A)透過及び発光スペクトル。挿入図は、実施例で用いたMAPbBr<sub>3</sub>単結晶を示す。(B)時間分解フォトリフラクティブ測定の実験装置。CW:連続波; LP:直線偏光子; HWP:半波長板; PBS:偏光ビームスプリッター; LPF:カットオン波長1050nmのロングパスフィルター; OC:光チョッパー; ND:ニュートラル密度(ND)フィルター; PA:圧電アクチュエータ(位相変化測定用ピエゾ素子); PD:光検出器。(C)ポンプ光(変調制御用光)の周期的なオン/オフサイクルの結果として、実験的に測定された干渉強度。(D)ポンプ光のトリガー信号。(E)同時に測定された発光強度。(F)ポンプ光(変調制御用光)の周期的なオン/オフサイクルに起因する干渉強度の時間変化。

30

【図 3】MAPbBr<sub>3</sub>単結晶におけるフォトリフラクティブ位相シフトを示す。(A)様々なポンプレーザー強度に対するポンプパルス(変調制御用光)の周期的なオン/オフサイクルに起因する干渉強度の時間変化。(B)ポンプレーザー強度依存性。(C)ポンプパルスチョッピング周波数依存性。(D)ポンプパルス繰り返し周波数依存性。

【図 4】ペロブスカイト単結晶における巨大フォトリフラクティブ効果を用いた赤外光の偏光制御を示す。(A)赤外光の角度分解強度の実験結果。(B)赤外光の角度分解強度の理論計算結果。

【図 5】赤外光の周期的偏光変調を示す。(A)二次元干渉強度信号。(B)位相が の場合の実験的な干渉強度( (A) の白い実線)。(C)理論計算による干渉強度。挿入図は、25msの時間増分ごとの角度分解強度を示す。

40

【図 6】MAPbCl<sub>3</sub>単結晶におけるフォトリフラクティブ位相シフトを示す。(A)2.36mJ/cm<sup>2</sup>のポンプレーザー強度に対するポンプパルス(変調制御用光)の周期的なオン/オフサイクルに起因する干渉強度の時間変化。(B)ポンプレーザー強度依存性。

【発明を実施するための形態】

【0011】

#### 1. フォトリフラクティブ光変調材料

本発明のフォトリフラクティブ光変調材料は、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物からなる。

【0012】

本発明において、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、パルスレーザー等の光を照

50

射することにより、入射光の位相を変調させるものであるため、入射光を透過させる材料であることが好ましい。ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、トラップ密度が低いことが実験的に示されているため、バンドギャップ以下のエネルギーの光を効率的に透過させることができるが、可視光から赤外光領域のより広い範囲（波長約580nm以上、エネルギー約2.2eV以下）に対して光変調を引き起こさせるためには、透明な材料であることが好ましい。このような観点から、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の光透過率（変調したい入射光の透過率）は、10%以上が好ましく、50%以上がより好ましい。なお、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、変調させようとする入射光の透過率は、100%が最も好ましい。

【0013】

本発明において、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、高い透過性の観点から、単結晶材料であることが好ましい。

【0014】

上記のようなハロゲン化金属ペロブスカイト化合物としては、例えば、一般式(1)：



[式中、Rは同一又は異なって、1価のカチオンを示す。Mは同一又は異なって、遷移金属を示す。Xは同一又は異なって、ハロゲン原子を示す。nは0.8~1.2を示す。mは0.8~1.2を示す。kは2.8~3.2を示す。]

で表される化合物が挙げられる。

【0015】

一般式(1)において、Rは1価のカチオンであり、入射光の位相を変調させやすい観点から、 $-R^1NH_3^+$ 又は $-CR^2(NH_2)_2^+$ で表されるカチオン( $R^1$ はアルキル基を示す。 $R^2$ は水素原子又はアルキル基を示す。)等が挙げられる。 $R^1$ 及び $R^2$ で示されるアルキル基としては、メチル基、エチル基、n-プロピル基、n-ブチル基等の $C_{1-4}$ アルキル基が好ましい。なかでも、入射光の位相を変調させやすい観点から、メチル基が好ましい。

【0016】

上記 $R^1$ 及び $R^2$ としては、入射光の位相を変調させやすい観点から、 $R^1$ はメチル基が好ましく、 $R^2$ は水素原子が好ましい。つまり、Rとしては、 $-CH_3NH_3^+$ 又は $-CH(NH_2)_2^+$ であることが好ましい。ただし、二次元構造の層状ペロブスカイト化合物とする場合は、 $R^1$ 及び $R^2$ として長鎖アルキル基（特に炭素数2~18の鎖状アルキル基）を採用することが好ましい。

【0017】

なお、Rで示される1価のカチオンとしては、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて採用することもできる。

【0018】

一般式(1)において、Mは、Bサイトを構成する金属カチオンを意味する。このMで示される遷移金属としては、例えば、Pb、Sn、Ge、Bi、Sb等が挙げられる。なかでも、入射光の位相を変調させやすい観点から、Pbが好ましい。これらの遷移金属は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

【0019】

一般式(1)において、Xで示されるハロゲン原子としては、ヨウ素原子、臭素原子、塩素原子等が挙げられ、入射光の位相を変調させやすい観点から、臭素原子、塩素原子が好ましく、臭素原子がより好ましい。特に、全てが臭素原子であることが好ましい。これらのハロゲン原子は、単独で用いることもでき、2種以上を組合せて用いることもできる。

【0020】

一般式(1)において、nは0.8~1.2であり、入射光の位相を変調させやすい観点から、0.9~1.1が好ましい。

【0021】

一般式(1)において、mは0.8~1.2であり、入射光の位相を変調させやすい観点から、0.9~1.1が好ましい。

10

20

30

40

50

## 【0022】

一般式(1)において、kは2.8~3.2であり、入射光の位相を変調させやすい観点から、2.9~3.1が好ましい。

## 【0023】

このような条件を満たすハロゲン化金属ペロブスカイト化合物としては、例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  (以下、「MAPbBr<sub>3</sub>」と言うこともある)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$  (以下、「MAPbI<sub>3</sub>」と言うこともある)、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$  (以下、「MAPbCl<sub>3</sub>」と言うこともある)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbBr}_3$  (以下、「FAPbBr<sub>3</sub>」と言うこともある)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbI}_3$  (以下、「FAPbI<sub>3</sub>」と言うこともある)、 $\text{CH}(\text{NH}_2)_2\text{PbCl}_3$  (以下、「FAPbCl<sub>3</sub>」と言うこともある)等が好適に使用できる。これらのハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、単独で用いることもでき、2種以上を

10

## 【0024】

上記のようなハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の形状は、特に制限されない。例えば、バルク構造(三次元構造)のペロブスカイト化合物としてもよいし、Rとして長鎖アルキル基(特に炭素数2~18の鎖状アルキル基)を含むカチオンを採用して二次元構造の層状ペロブスカイト化合物としてもよい。また、前記バルク構造のペロブスカイト化合物と前記層状ペロブスカイト化合物との混合物であってもよい。さらには、これらのみに限定されることはなく、ワイヤー状、ロッド状等の一次元構造のペロブスカイト化合物や、一次元構造のペロブスカイト化合物と前記バルク構造のペロブスカイト化合物、前記層状ペロブスカイト化合物等との混合物とすることもできる。

20

## 【0025】

後述のように、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、よりエネルギーの小さい光で2変調させることができるため、従来の光変調材料よりも薄くしても所望の光変調を引き起こすことが可能である。このため、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物を薄膜とすることも可能である。この場合、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の厚みは、100nm以上が好ましい。0.4mm~10mmがより好ましい。なお、厚みが厚いほど光の変調度合いは大きくなるため、所望の光変調度合いに応じて適宜設定することが好ましい。なお、本発明において、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の厚みとは、光変調を起こさせる光の光路長を意味する。このため、例えば、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物の形状がワイヤー状又はロッド状である場合において光路が長手方向に沿っている場合は、ハロゲン

30

## 【0026】

以上のようなハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、市販品又は公知の化合物を使用することができる。なお、このようなハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、近年、多結晶薄膜やナノ結晶の他、溶液成長技術によっても、大きな高品質ペロブスカイト単結晶も合成されている。大きな単結晶を合成できることは、大きな光変調を引き起こすことを可能にするため、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物はフォトニック応用を実現しやすい材料である。

## 【0027】

以上のようなハロゲン化金属ペロブスカイト化合物は、フォトリフラクティブ光変調材料として使用することができる。本発明において、フォトリフラクティブ光変調材料とは、変調用の光を入れることにより、対象となる入射光の位相を変調させることができる材料を意味する。

40

## 【0028】

入射光としては、本発明のフォトリフラクティブ光変調材料を透過する必要があるため、本発明のフォトリフラクティブ光変調材料のバンドギャップより小さいエネルギーを有する光を用いることが好ましい。例えば、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ のバンドギャップ(約2.2eV)に対応する波長は約570nmであるため、波長が580nm以上である光(波長が580nm以上である可視光、赤外光又はレーザー光、特に波長が580nm以上であるレーザー光)を用いることが好ましい。また、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$ のバンドギャップに対応する波長は約400nmであるため、波

50

長が410nm以上である光（波長が410nm以上である可視光、赤外光又はレーザー光、特に波長が410nm以上であるレーザー光）を用いることが好ましい。このように、入射光の波長は、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物のバンドギャップに対応する波長より大きくすることが好ましく、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物のバンドギャップに対応する波長より10nm以上大きくすることがより好ましい。

#### 【0029】

次に、変調用の光としては、本発明のフォトリフラクティブ光変調材料を透過しなくてもよい。変調用の光の波長としては、例えば、一光子励起を使用する場合は580nm未満が好ましく、二光子励起を使用する場合は580nm以上1160nm未満が好ましく、三光子励起を使用する場合は1160nm以上1740nm未満が好ましい。なお、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物として層状ペロブスカイト化合物を使用する場合は一光子励起、二光子励起及び三光子励起のいずれも採用することができる。また、ハロゲン化金属ペロブスカイト化合物としてバルク構造のペロブスカイト化合物を使用する場合は、光路全体を励起する観点から二光子励起又は三光子励起を採用することが好ましい。この際、変調用の光としては、光励起キャリアを効率よく生成する観点から、パルス光（特にパルスレーザー光）を使用することが好ましい。

10

#### 【0030】

なお、本発明では、入射光の位相を変調させる度合いは、変調用の光の照射強度を変化させることによって調整することが可能である。より詳細には、変調用の光の照射強度を弱めれば弱めるほど入射光の位相の変調は小さくなり、変調用の光の照射強度を強めれば強めるほど入射光の位相の変調は大きくなる。このことから、所望の光変調に応じて、変調用の光の照射強度を決定することができるため、光の偏光を制御することは可能である。

20

#### 【0031】

具体的には、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$  の場合を例に取ると、約 $1\text{mJ}/\text{cm}^2$ と照射強度を著しく大きくした場合には、入射光の位相を9 程度変調させることが可能である。従来の光変調デバイスでは、最大でも入射光の位相を2 程度しか変調させることができないことと比較して変調を著しく大きくすることができている。なお、通常、光の位相は2 で一周するため、位相を9 変調させることは、位相を 変調させることと同義であると考えられることもあるが、光パルスの場合には、位相を9 変調させることは光の波長の4.5倍の長さに対応する時間的な遅延を生み出すため位相を 変調させることと同義ではない。このため、9 程度という著しく大きい変調を起こすことができることは、従来にはない顕著な効果である。また、上記のように、位相を9 変調させることも可能であるため、より照射強度の小さい光を使用して位相を2 変調させることも可能である。つまり、よりエネルギーの小さい光で2 変調させることができるため、従来の光変調材料よりも薄くしても所望の光変調を引き起こすことが可能である。

30

#### 【0032】

このような本発明のフォトリフラクティブ光変調材料は、特に位相を大幅に変調させることも可能であり、また、薄くしても所望の光変調を引き起こすことが可能であることから、既存の実験装置に組み込める小型で、連続的に可変な波長板、偏光回転素子（偏光ローテータ）、時間遅延生成器（リターダ）、光強度変調器、ビームスキャナ等の用途に有用である。

40

#### 【0033】

### 2. フォトリフラクティブ光変調デバイス

本発明のフォトリフラクティブ光変調デバイスは、上記した本発明のフォトリフラクティブ光変調材料を用いたデバイスである。

#### 【0034】

この本発明のフォトリフラクティブ光変調デバイス1は、特に制限されないが、例えば図1に示されるように、第1偏光ビームスプリッター11、変調制御用光発生手段12、フォトリフラクティブ光変調材料13、及び第2偏光ビームスプリッター14を備えるこ

50

とが好ましい。さらに、必要に応じて、位相変化測定用ピエゾ素子 15 及びロングパスフィルター 16 を備えることが好ましい。なお、フォトリフラクティブ光変調材料 13 としては上記した本発明のフォトリフラクティブ光変調材料を用いることが好ましく、他の構成は従来から公知の構成とすることができる。

#### 【0035】

まず、入射光発生手段 2 から照射された入射光 3 は、第1偏光ビームスプリッター 11 により、偏光成分によって透過光 4 と反射光 5 とに分離される。なお、入射光 3 は、より適切に光変調を行うために、入射レーザー光が好ましい。

#### 【0036】

次に、変調制御用光発生手段 12 から照射された変調制御用光 6 は、前記第1偏光ビームスプリッター 11 により分離された透過光 4 とともにフォトリフラクティブ光変調材料 13 を透過することにより位相が変調される。なお、変調制御用光 6 は、より適切に光変調を行うために、変調制御用パルス光（変調制御用パルスレーザー）が好ましい。

10

#### 【0037】

その後、フォトリフラクティブ光変調材料 13 を透過した透過光 4 は、第2偏光ビームスプリッター 14 により、第1偏光ビームスプリッター 11 により分離され、必要に応じて位相変化測定用ピエゾ素子 15 を介して第2偏光ビームスプリッター 14 に到達した反射光 5 と合成され、フォトリフラクティブ光変調デバイス 1 の外部に出力される。なお、フォトリフラクティブ光変調材料 13 を透過した変調制御用光 6 は、ロングパスフィルター 16 が存在する場合には遮断されるためフォトリフラクティブ光変調デバイス 1 の外部には出力されない。

20

#### 【0038】

変調制御用光 6 非照射下では、光の変調は起こらず光の位相シフトが生じないのに対し、変調制御用光 6 照射下では、光の変調が起こり光の位相シフトが生じる。

#### 【0039】

そして、位相変化測定用ピエゾ素子 15 を移動させながら、合成される際の透過光 4 と反射光 5 の強度が強めあう箇所を測定する（透過光 4 と反射光 5 との間の干渉強度を測定することにより、変調制御用光 6 照射下では変調制御用光 6 非照射下と比較してどの程度位相がずれているか（変調制御用光 6 照射下における変調制御用光 6 非照射下と比較した屈折率変化）を測定することにより、本発明のフォトリフラクティブ光変調材料 13 による光変調の度合い（入射光 3 の位相及び偏光の変化）を評価することができる。

30

#### 【0040】

この本発明のフォトリフラクティブ光変調デバイスにおいて、使用する入射光 3 は、特に制限されるわけではないが、フォトリフラクティブ光変調材料 13 及びロングパスフィルター 16 を透過する光が好ましい。また、変調制御用光 6 は、フォトリフラクティブ光変調材料 13 を透過するがロングパスフィルター 16 を透過しない（遮断される）光が好ましい。ただし、光の変調をより適切に評価するためには、入射光 3 と変調制御用光 6 の波長（又はエネルギー）があまり変わらないことが好ましい。なお、ロングパスフィルター 16 により変調制御用光 6 を遮断して入射光 3 を透過させる観点からは、変調制御用光 6 の波長は入射光 3 の波長より若干小さくするとともに、ロングパスフィルター 16 のカットオン波長は変調制御用光 6 の波長より若干大きく入射光 3 の波長より若干小さくすることが好ましい。

40

#### 【0041】

フォトリフラクティブ光変調材料 13 の代表例であるMAPbBr<sub>3</sub>のバンドギャップは約2.2 eVであることを考慮すると、入射光 3 及び変調制御用光 6 の波長は上記した波長とすることが好ましい。また、入射光 3 の波長は、変調制御用光 6 の波長よりも大きいことが好ましい。さらに、ロングパスフィルター 16 のカットオン波長は、変調制御用光 6 の波長よりも大きいことが好ましく、入射光 3 の波長よりも小さいことが好ましい。

#### 【実施例】

#### 【0042】

50



以下、実施例等を示して本発明をより詳細に説明するが、本発明はこれらに限定されるものではない。

#### 【0043】

本実施例で使用した結晶は、二層拡散法によって成長させた臭化鉛メチルアンモニウム ( $\text{MAPbBr}_3$ ) である。合成方法の詳細は既報に記載されている (Science 347, 519-522 (2015).)。  $\text{MAPbBr}_3$  ジメチルホルムアミド溶液 (0.5M) を適温で調製した。一定分量のこの前駆体溶液を入れた小さなバイアルを、トルエンを入れたより大きな蓋付きバイアル中に設置し、トルエン蒸気が前駆体溶液に浸透するようにした。  $\text{MAPbBr}_3$  単結晶 (大きさ  $3.6 \text{ mm} \times 3.4 \text{ mm} \times 1.3 \text{ mm}$ ) は、図 2 (A) の挿入図に示されるように、きれいで平坦な結晶面を有している。この  $\text{MAPbBr}_3$  単結晶は  $580 \text{ nm}$  以上の波長に対して約  $64\%$  の高い透過率を有しており、試料の表面及び内部での散乱損失が低いことを意味する。パルス強度が  $36 \mu \text{ J/cm}^2$  である  $1028 \text{ nm}$  の励起パルスを用いて、発光 (PL) スペクトルを測定した。この波長は、バンドギャップに対応する約  $570 \text{ nm}$  の吸収端よりも長いので、PL は二光子励起によって生じたものである。PL スペクトルと吸収スペクトルのスペクトル形状を比較すると、PL は強い再吸収効果 (J. Am. Chem. Soc. 137, 10456-10459 (2015).、Phys. Rev. Applied 7, 014001 (2017). 等) の結果であるバンドギャップ以下の領域から主に抽出されることが理解できる。さらに、比較的強い PL が観測されていることから、単結晶内部の結晶欠陥の密度が低いことが示唆される。これらの優れた結晶性により、高度な分光技術を用いて有機 - 無機ペロブスカイト固有の光学特性を明らかにすることができる。特に、光励起による屈折率の変化を明確に観察できることが期待される。

10

20

#### 【0044】

光励起により誘起された屈折率変化を、サンプルの前で測定した出力が  $4.6 \text{ mW}$  である波長  $1064 \text{ nm}$  の連続波 (CW) レーザー光 (入射光) の干渉強度の検出を行うことで測定した。実験装置を図 2 (B) に示す。CW レーザー光はビームスプリッターによって透過ビーム経路 (透過光) と反射ビーム経路 (反射光) に分割した。透過ビーム経路の光 (透過光) は、光はレンズ対の中間に位置するペロブスカイト結晶を通過した。波長  $1028 \text{ nm}$  の近赤外フェムト秒光パルスをポンプパルス (変調制御用光) として使用し、これもまた結晶を同軸に通過した。  $1064 \text{ nm}$  の光が結晶を通過した後、反射ビーム経路の光 (反射光) と結合した。これら 2 つの  $1064 \text{ nm}$  ビーム間の干渉強度を測定し、  $1028 \text{ nm}$  ポンプパルスによって引き起こされる屈折率変化を測定した。この干渉検出システムにより干渉信号の位相シフトを分析することによって、わずかな屈折率変化でも測定することが可能である。

30

#### 【0045】

図 2 (C) は、ポンプパルス (変調制御用光) の連続的なオン/オフ切り替えに起因する位相及び時間の関数として、実験的に得られた干渉強度を示す。ここで、横軸は、干渉信号の位相に対応する。位相は、圧電アクチュエータ (位相変化測定用ピエゾ素子; 図 2 (B) に示す) を用いて、サブ波長スケールで光路をスキャンすることで決定した。相対位相の増分として  $0.12$  に対応するアクチュエータの各位置について、干渉信号強度の時間変化 (図 2 (C) の縦軸) を測定した。干渉信号の強度は、図 2 (C) のカラースケールでプロットしている。ポンプパルス (変調制御用光) のオン/オフ繰り返しによる変調は、光チョッパーを用いて  $4 \text{ Hz}$  に設定した。光チョッパーのトリガー信号を図 2 (D) に示す。ここで、  $0 \sim 125$  ( $125 \sim 250$ )  $\text{ms}$  の時間領域は、ポンプオフ (ポンプオン) 状態に対応する。図 2 (E) に示す PL 強度は、トリガー信号と良好に相関していた。これは、光子エネルギーが  $\text{MAPbBr}_3$  のバンドギャップ以下であるため、PL を引き起こすキャリアが二光子励起を介して  $1028 \text{ nm}$  のフェムト秒パルスによって生成されたことを証明している。  $1064 \text{ nm}$  の励起パワー密度が低すぎるため、CW  $1064 \text{ nm}$  のビームからの PL 寄与は無視できる。図 2 (F) は、ポンプパルス (変調制御用光) のオン及びオフ状態の下での干渉強度を示す。オン時間とオフ時間は、図 2 (D) 及び図 2 (E) の丸印で示されている。ポンプパルスを照射することで  $0.38$  の位相シフトが生じることがはっきり理解できる。この位相シフトは、図 2 (C) の縦軸に示すように、ポンプパルスがオフにされた後でも数百ミリ秒以上にわたって維持された。この非常に長い寿命の位相シフトは、超高速の三次非線形応答 (ACS

40

50

Photonics 3, 371-377 (2016).、ACS Photonics 3, 361-370 (2016).等)によって観察される屈折率の変化とは異なる。標準的なフォトリフラクティブ材料 (Photorefractive Materials and Their Applications 2: Materials (Springer, New York, 2007).) の応答時間が、ここで観察された位相シフトの応答時間と同じオーダーであるという事実は、MA PbBr<sub>3</sub>の屈折率がフォトリフラクティブ効果によって変化したことを示唆している。

#### 【0046】

この屈折率変化のメカニズムを理解するため、ポンプレーザー強度に対する位相シフトの依存性を測定した。図3(A)は、パルス強度の増加とともに位相シフトが大きくなることを示している。位相シフトは、図3(B)に示すように励起強度の1.6乗に比例する。この1乗を超える強度依存性は、1乗の依存性を示す熱効果とは異なるものであり、位相シフトが二光子励起プロセスを介して生成されたキャリアによって引き起こされていることを明確に示している。理想的な場合には、二光子励起のキャリアの励起確率は二次のべき乗則に従うが、実験結果は1.6乗に比例する結果となった。このわずかな差は、オージェ再結合、自由キャリア吸収、及びトラップ状態による飽和挙動に起因する。本実施例における最大ポンプレーザー強度では、9.3 に達する非常に大きな位相シフトを示した。以上から、有機-無機ハイブリッドペロブスカイト単結晶における巨大なフォトリフラクティブ効果を初めて観察できた。

10

#### 【0047】

フォトリフラクティブ効果は、図2(C)に示すように非常に長い寿命を示した。位相シフトの時間的特性を理解し、その時間応答を制御するため、位相シフトのポンプパルスチョッピング周波数及びポンプパルス繰り返し周波数に対する依存性を測定した。ポンプパルスチョッピング周波数依存性は、図3(C)に示すように、チョッピング時間間隔に関して線形増加(1.0乗)を示した。ポンプパルス繰り返し周波数依存性についても、図3(D)に示すように、同様の結果が観察された。ここでも、位相シフトはほぼ線形的な増加(0.8乗)を示した。ポンプ光の全照射量はチョッピング時間間隔とパルス繰り返し周波数の両方に比例するので、以上の結果から、位相シフトは光生成キャリアの総数によって決定されることが明らかになった。この時間積分効果は、フォトリフラクティブ効果 (Photorefractive Materials and Their Applications 2: Materials (Springer, New York, 2007).) の必須要素である単結晶中の長寿命キャリアトラップの存在を強く示唆している。ペロブスカイト単結晶ではトラップ密度が非常に低い (Science 347, 519-522 (2015).、Nat. Commun. 6, 7586 (2015).、J. Am. Chem. Soc. 137, 10456-10459 (2015).、Nat. Commun. 7, 13303 (2016).、Phys. Rev. Applied 7, 014001 (2017).) ため、上記の9.3 という巨大位相シフトは、フォトリフラクティブ効果が効率的に起こることを意味する。

20

30

#### 【0048】

ポンプ光強度を変えることで位相調整可能なフォトリフラクティブ効果は、実用的な用途にとって重要な特徴である。位相シフトはポンプレーザー強度の増加に伴って連続的に増加する(図3(B))なので、光源の偏光を制御するために使用することができる。つまり、フォトリフラクティブ効果により、MAPbBr<sub>3</sub>を可変波長板として使用し得る。可変波長板としての機能を実証するために、ポンプレーザー強度の関数として、前述の干渉検出システムにおける干渉信号(出力光)の偏光の角度依存性を測定した。このデモンストレーションでは、1064nmのCW光(入射光)を水平偏光(透過光)と垂直偏光(反射光)に分割した。垂直偏光(図2(B)の反射ビーム)の位相は固定し、水平偏光(図2(B)の透過ビーム)の位相は、1028nmフェムト秒パルス(変調制御用光)のポンプレーザー強度を変えることで制御した。これは、水平偏光ビームと垂直偏光ビームとの間の相対位相を制御することに対応しているため、出力光の偏光を調整することができる。出力光の強度の角度依存性は、光検出器の前で半波長板を回転させることによって測定した(図2(B))。図4(A)はデモンストレーションの結果を示している。ポンプレーザーの強度を調整することにより、出力光の偏光を任意の値、すなわち、直線偏光、楕円偏光、円偏光等に設定することに成功した。それぞれの実験結果が角度依存性としてどのように寄与する

40

50

かを理解するため、偏光の角度分解強度  $E_x + E_y e^i$  を理論計算した。ここで、 $E_x$  及び  $E_y$  は  $0^\circ$  及び  $90^\circ$  方向の光電場に対応する。相対位相は、0から  $\pi/4$  ごとに变化させて計算した。図4(A)の実験結果の干渉パターンにおける最大値 ( $I_{max}$ ) と最小値 ( $I_{min}$ ) との比は、干渉コントラスト  $(I_{max} - I_{min}) / (I_{max} + I_{min})$  として0.43であるため、この値を計算においても干渉コントラストとして用いた。 $E_x : E_y$  が1:1とした計算結果を図4(B)に示した。理論的な計算結果と実験結果は良好な一致を示しており、 $45^\circ$  直線偏光から  $-45^\circ$  直線偏光まで正確に調整できていることが分かる。上記の実験は、ペロブスカイト単結晶が可変波長板として機能し得ることを明確に示している。有機-無機ハイブリッドペロブスカイトは、低コストの低温溶液法で作製できるため、光スイッチや光変調器等の要求が厳しい用途において有望な候補である。

10

#### 【0049】

上記は静的条件下での偏光制御を示した結果であるが、以下では、図2(C)に示す動的位相シフトが、偏光の周期的変調に使用することもできることを示す。図5(A)は、 $0.75\text{mJ}/\text{cm}^2$  のポンプレーザー強度ス及び20Hzのチョッピング周波数での二次元干渉信号を示す。検出角度は $45^\circ$  に固定した。図5(A)の白い実線で示されるように、位相位置を調整することにより、図5(B)に示す周期的強度変調の結果を得た。図4(B)の理論計算と同様に、干渉強度を計算した(図5(C))。ここで、検出角度は $45^\circ$  とし、 $0^\circ$  方向の光電場と $90^\circ$  方向の光電場の間の相対位相は、時間  $t$  について  $\phi = 2\pi t / T$  と計算された。変調周期  $T$  は、20Hzのチョッピング周波数の逆数に対応し、50msである。ここで、挿入図は、25msごとの角度分解強度を示している。この計算結果から、偏光が $45^\circ$  直線偏光から  $-45^\circ$  直線偏光に周期的に変調されることが明らかとなった。これにより、有機-無機ハイブリッドペロブスカイトが周期的な偏光変調器として実用可能であることを実証した。

20

#### 【0050】

結論として、有機-無機MAPbBr<sub>3</sub>単結晶において巨大なフォトリフラクティブ効果を見出した。MAPbBr<sub>3</sub>の巨大な光屈折率変化は、光励起キャリアの数によって決定されることを明らかにした。ペロブスカイト単結晶は、入射レーザー光の位相シフターとして働き、直線偏光から円偏光への任意の偏光を持ったレーザー光を生成することが実証できた。さらに、周期的な偏光変調を実現するための技術を開発した。

30

#### 【0051】

以上の実施例では、ペロブスカイト化合物としてMAPbBr<sub>3</sub>を使用した。本発明はMAPbBr<sub>3</sub>のみに限定されないことは言うまでもない。例えば、MAPbBr<sub>3</sub>単結晶の代わりにMAPbCl<sub>3</sub>単結晶(大きさ4.4mm×3.3mm×2.3mm)を用いたこと以外は、上記の図3と同様の実験を行った。結果を図6に示す。この結果、MAPbBr<sub>3</sub>のほうが光の変調度合いは大きいものの、MAPbCl<sub>3</sub>を用いた場合でも同様に光を変調させられることが理解できる。

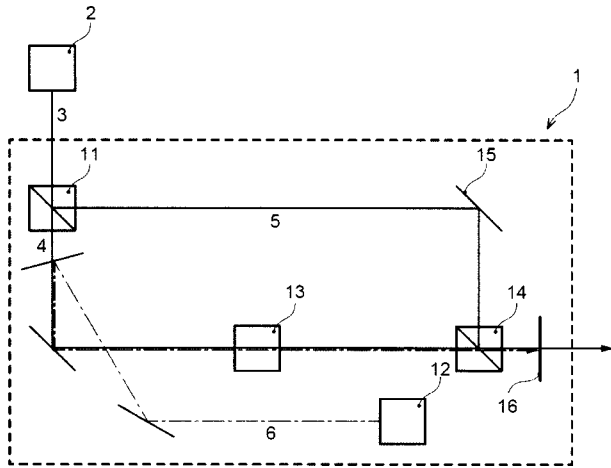
#### 【符号の説明】

#### 【0052】

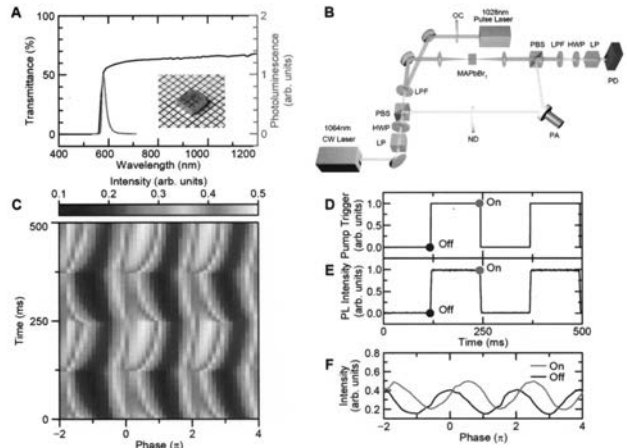
- 1 フォトリフラクティブ光変調デバイス
  - 1 1 第1偏光ビームスプリッター
  - 1 2 変調制御用光発生手段
  - 1 3 フォトリフラクティブ光変調材料
  - 1 4 第2偏光ビームスプリッター
  - 1 5 位相変化測定用ピエゾ素子
  - 1 6 ロングパスフィルター
- 2 入射光発生手段
- 3 入射光
- 4 透過光
- 5 反射光
- 6 変調制御用光

40

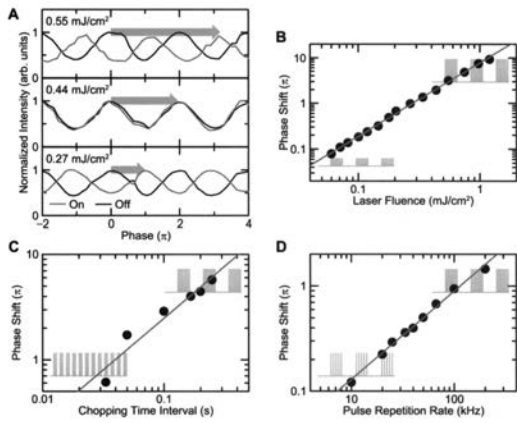
【 図 1 】



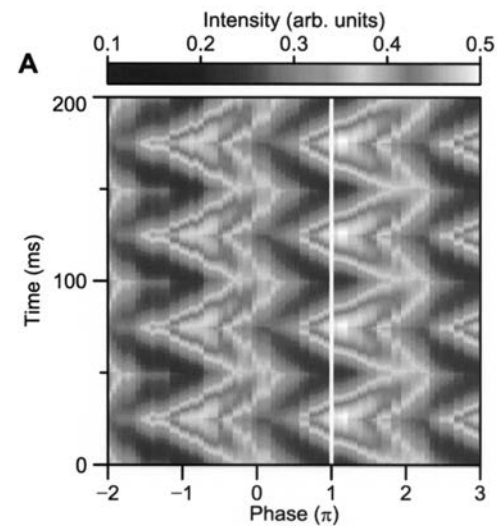
【 図 2 】



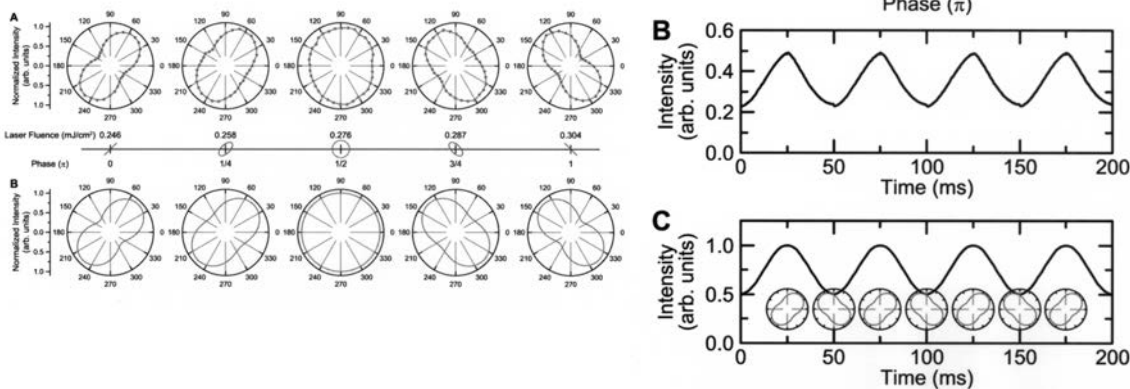
【 図 3 】



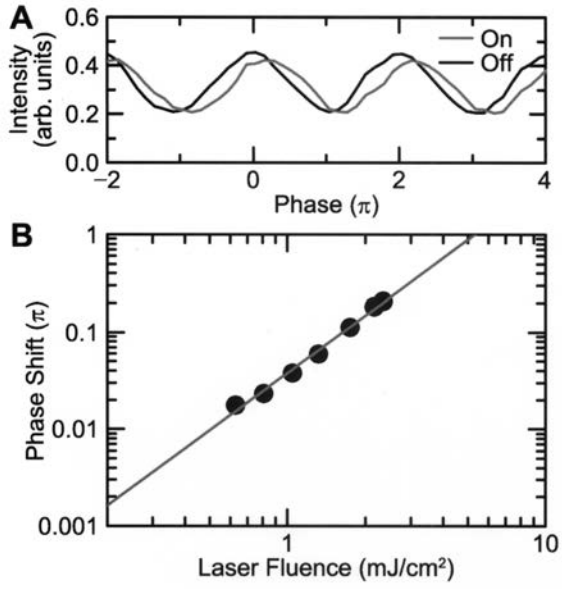
【 図 5 】



【 図 4 】



【 図 6 】



---

フロントページの続き

(72)発明者 若宮 淳志

京都府京都市左京区吉田本町3番地1 国立大学法人京都大学内

Fターム(参考) 2K102 AA23 BA01 BB04 BC01 BD01 BD10 DA01 DD10 EB06 EB12

EB20

4G077 AA02 AB04 BE01 BE03 BF10 CB01 EC04 HA01