

# 有機・無機半導体複合系によるプリントド・テラヘルツ・エレクトロニクス Printed terahertz electronics based on organic and inorganic semiconductor hybrid system

三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻 准教授 松井 龍之介  
Department of Electrical and Electronic Engineering, Mie University, Tatsunosuke Matsui

## 要旨

電磁波の中でも 0.1~10 THz の帯域に属するものはテラヘルツ電磁波と呼ばれる。テラヘルツ周波数帯域は、永らく未踏周波数領域とされ開発が遅れていた周波数領域であるが、さまざまな分野において産業応用が期待されており、その早期実用化が強く望まれている。高抵抗シリコン基板などに光照射しキャリアを生成すればテラヘルツ電磁波の透過率の変調が可能となる。本原理を利用したテラヘルツ変調素子は以前から検討されてきたが、有機半導体薄膜を薄く成膜すればその変調効率が格段に向上することが近年明らかとされた。本研究では、新たな太陽電池材料として近年注目を集めているハライド系有機・無機ハイブリッド型ペロブスカイト半導体によるテラヘルツの光変調や、テラヘルツパルス時間領域での光変調を目的とした光ポンプ-テラヘルツプローブ実験に取り組んだ。

## 1. はじめに

テラヘルツ電磁波は、永らく未踏周波数領域とされ開発が遅れていた周波数領域であるが、分光分析など基礎学術領域はもとより、医療・創薬、情報通信、セキュリティ、非破壊検査など、多種多様な分野において産業応用が見込まれており、その早期実用化が強く望まれている [1]。しかしながら、その未成熟な技術領域ゆえに光領域やマイクロ波領域で用いられているほどの光学素子類は未だ十分に揃っているとは言い難く、その開発が急務といえる。近年では、メタマテリアルを活用したテラヘルツデバイスに関する研究が特に活発に行なわれている [2]。テラヘルツ電磁波の変調やスイッチング素子を実現するものとして、シリコンなどの半導体に光照射により生成されるキャリアによる透過率変調を利用するというアプローチは以前より多くの報告がある。そのような中、2011年に Yoo 等によりシリコン基板に銅フタロシアニン (CuPc) を薄く成膜するとテラヘルツ透過の光変調効率が格段に向上することが報告され [3]、我々も大阪大学レーザーエネルギー学

発に取り組んできた (図1) [4-6]。本効果では、シリコン側で生成された光キャリアが CuPc 側に移動することが重要であるとされているが、我々は CuPc 層の膜厚がテラヘルツ透過の光変調効率を左右する重要なパラメータであることを明らかとし、また本効果を応用した光変調可能なテラヘルツメタマテリアルを提案し、スーパーファインインクジェット工法により試作した素子においてその効果

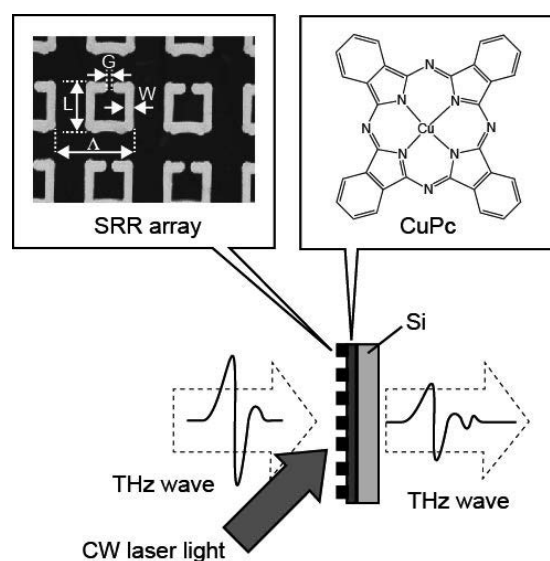


図1：有機/無機半導体積層構造によるテラヘルツ透過の光変調の概略図

を実証してきた [4]。このような素子は、塗布法により比較的簡便に作製可能なテラヘルツデバイスとして、将来的な産業応用のために大きな利点を有する。これまでに様々な低分子系および高分子系の有機半導体においても、同様の、あるいはより高効率な変調が可能であることを明らかとしてきた [5]。本研究では、それら有機半導体に加えて、新たな太陽電池材料として近年注目を集めているハライド系有機・無機ハイブリッド型ペロブスカイト半導体（以下、有機・無機ペロブスカイト半導体）によるテラヘルツの光変調にも併せて取り組んだ。また、これまでの検討では周波数領域での透過スペクトルに着目して検討を行ってきたが、時間領域でのテラヘルツパルスの変調を目的とし、光ポンプ-テラヘルツプローブ実験にもあわせて取り組んだ。

2009年に Kojima 等により有機・無機ペロブスカイト半導体  $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$  ( $\text{X} = \text{ハロゲン}$ ) の薄膜太陽電池材料としての有用性が報告されて以来 [7]、塗布形成可能な太陽電池として非常に活発な研究が進められている。同じ塗布形成可能な材料系でも、有機半導体による有機薄膜太陽電池とは異なり、光吸収により生成される励起子が容易に乖離し、有機半導体よりはむしろアモルファス半導体に似た光学的特性を示す [8] ことで知られ、テラヘルツ透過の光変調も近年報告された [9]。このような特性は我々が目指すプリントド・テラヘルツ・デバイスの創出に有効であると期待される。本研究では、有機・無機ペロブスカイト半導体におけるテラヘルツ透過の光変調特性を従来の有機半導体薄膜をシリコン上に形成した系と比較検討し、その応用の可能性を検討した。

シリコン基板を試料とした光ポンプ-テラヘルツプローブ実験において、チャープをかけたテラヘルツプローブパルスを用い、ポンプ光の時間遅延を変化させることによるチャープテラヘルツパルスの時間領域における部分的な透過振幅変調によって、任意周波数のテラヘルツパルスの取り出しなども報告され

ている [10]。上記のように、有機半導体を成膜したシリコン基板においては、より高効率なテラヘルツ透過の光変調が実現されるが、過渡的なキャリアダイナミクスもシリコンのみのそれとは大きく異なる可能性も考えられ、新規光学効果の発現が期待される。また一方で、有機/無機半導体接触界面でのキャリアダイナミクスについては不明な点も多く、基礎科学的な観点からも興味深い研究対象と考える。そこで本研究では、有機半導体薄膜を成膜した高抵抗 Si や LT-GaAs の光ポンプ-テラヘルツプローブ解析に取り組んだ。

## 2. 実験方法

### 2.1 試料の作製

有機・無機ペロブスカイト半導体によるテラヘルツ変調の実験のためには、基板としては石英ガラス、または厚さ  $520 \mu\text{m}$  の高抵抗 Si を用いた。本研究ではハロゲン化鉛系有機-無機ペロブスカイト材料を扱うこととし、その成膜は参考文献 [11] を参考に One-Step 法にて行なった。原料には、ヨウ化鉛 ( $\text{PbI}_2$ ) とヨウ化メチルアンモニウム ( $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ ) を用いた（ともに東京化成工業製）。これらを等モル比にて DMA に溶解させ、石英ガラス基板または Si 基板上にスピコートし、大気中において  $40^\circ\text{C}$  で 3 分間の乾燥処理、 $100^\circ\text{C}$  で 5 分間のアニリングを行い素子とした。また、貧溶媒法による膜質の向上も検討した。本研究では、スピコート中にトルエンを滴下することで貧溶媒法を施した。

光ポンプ-テラヘルツプローブ実験のためには、高抵抗 Si あるいは GaAs を基板とし、その上に有機半導体である CuPc あるいは PCBM を成膜し試料とした。CuPc の成膜には真空蒸着法を、PCBM の成膜にはスピコート法を用いた。

### 2.2 テラヘルツ透過変調実験

テラヘルツ透過の変調実験におけるテラヘルツ透過スペクトルの評価にはテラヘルツ時間領域分光法を採用し、ADVANTEST 社の

TAS7500TS を使用した。直径  $\phi=3$  mm のアパチャーをサンプルホルダーに取り付け、アパチャー上にサンプルを配置し評価を行った。また光変調のための励起レーザーには Spectra Physics 社製 Millennia Vs を用い、波長 532nm の CW 変調光を照射した。得られたテラヘルツ透過パルスの時間波形をフーリエ変換することで透過スペクトルを得た。また、テラヘルツ透過の変調度 (modulation factor: MF) は以下の式に基づき算出した。

$$MF = \frac{\int |E_{OFF}(\omega)|^2 d\omega - \int |E_{ON}(\omega)|^2 d\omega}{\int |E_{OFF}(\omega)|^2 d\omega}$$

ここで、 $E_{ON}$  は変調レーザー照射時の、 $E_{OFF}$  はレーザー光非照射時の透過振幅である。

### 2.3 光ポンプ-テラヘルツプローブ実験

光ポンプ-テラヘルツプローブ実験のための光学系としては、フェムト秒レーザーを光源とし機械式遅延ステージを用いた一般的なテラヘルツ時間領域分光光学系を基本とし、テラヘルツ生成側のフェムト秒パルスをさらに分岐させて時間遅延を与えて試料の励起パルスとして用いた。図 2 に実験系の概略を示す。ポンプパルスの時間遅延 Delay( $\tau$ )を変化させつつ、テラヘルツ波の透過変調への影響を観測する。フェムト秒レーザーに Spectra Physics 社製 Tsunami を用い、繰り返し周波数 80MHz、波長 800nm、強度 500mW のフェムト秒レーザーパルスをポンプ光として、直径 3mm のアパチャーを介して素子に照射し、テラヘルツ波の透過波の測定を行った。

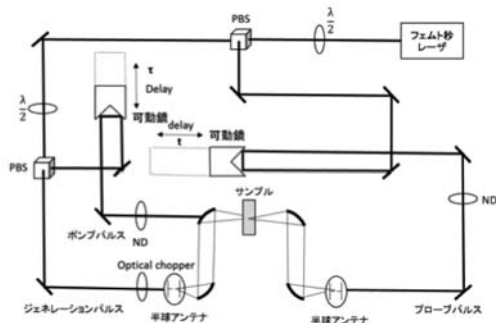


図 2 : 光ポンプ-テラヘルツプローブ実験光学系の概略図

## 3. 結果と考察

### 3.1 有機・無機ペロブスカイト半導体によるテラヘルツ透過の光変調

上述のように、有機・無機ペロブスカイト半導体における光励起キャリアのダイナミクスは有機半導体よりもむしろアモルファス半導体のそれと類似の振る舞いであることが知られていることから、シリコン基板からのキャリア移動によらずとも有機・無機ペロブスカイト半導体の直接の光励起によってもテラヘルツ透過の変調が可能であると期待し、まずは石英ガラス基板上に有機・無機ペロブスカイト半導体薄膜を成膜し、テラヘルツ透過の光変調実験を試みた。現在までにテラヘルツ透過の変調を得るに至っていないが、原因としては連続膜ではなく微結晶状態の膜が得られたことによるものと考えている。テラヘルツ透過の高効率光変調の実現にはさらなる成膜条件の最適化が必要であると考えられる。

一方で、従来と同様に高抵抗シリコンを基板として用いたテラヘルツ透過の光変調についても検討を行った。ただしここでは、有機・無機ペロブスカイト半導体薄膜が励起レーザーの波長 532nm で吸収を有することから、励起レーザーをシリコン基板側から入射させて測定を行った。このような配置においてもテラヘルツ透過の変調が起こることは既に報告

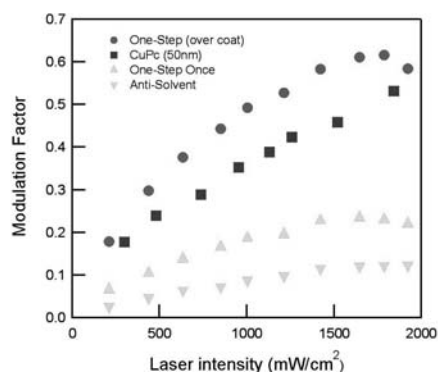


図 3 : 高抵抗シリコン基板上に One-Step 法、重ね塗り、貧溶媒法によって製膜した有機・無機ペロブスカイト半導体薄膜ならびに CuPc を成膜した素子のテラヘルツ透過の変調度のレーザー強度依存性

されている [5, 6, 12]。図3に、高抵抗シリコン基板上に One-Step 法、重ね塗り、あるいは貧溶媒法によって製膜した有機・無機ペロブスカイト半導体薄膜あるいは CuPc を成膜した素子の変調度のレーザー強度依存性を比較して示す。重ね塗りを施すことで 1 層のものより大きく変調度を向上させることができ、CuPc/Si 積層構造素子をやや上回る光変調効率を得ることが出来た。反面、未だ緻密な膜が得られているとはいえ、成膜条件のさらなる検討により、テラヘルツ透過の変調効率がさらに向上するものとも期待される。

### 3.2 光ポンプ-テラヘルツプローブ実験

高抵抗 Si のみ、CuPc を成膜した Si、GaAs のみ、PCBM あるいは CuPc を成膜した GaAs を試料として光ポンプ-テラヘルツプローブ実験を行なった。従来の CW レーザー励起によるテラヘルツ透過の変調と同様にフェムト秒レーザーパルス励起においても有機半導体薄膜の成膜により変調効率が向上することが確認され (図4)、高速変調デバイスの開発に繋がる知見が得られたものと考えられる。一方で、ポンプ光の時間遅延を変化させてもテラヘルツ透過には有意な差は見られなかった。これは、生成されたキャリアの寿命が繰り返しポンプレーザーパルスの間隔よりも長いために緩和現象の観測ができなかったためと考えられ、再生増幅器などによる繰り返し周波数の低いレーザーを光源としたシステムでの評価が必要であり、今後検討を進める予定である。

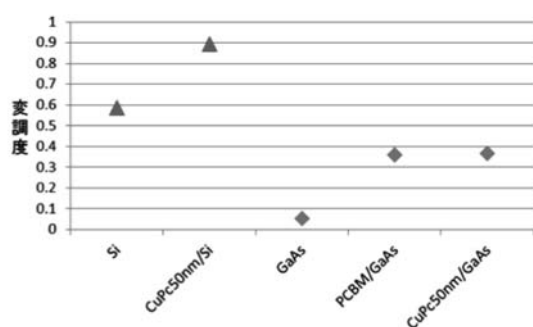


図4：光ポンプ-テラヘルツプローブ実験におけるテラヘルツ透過変調度のまとめ

## 4. まとめ

テラヘルツ電磁波の光変調やスイッチングを実現する構造として、有機半導体を薄く成膜した無機半導体を活用したテラヘルツメタマテリアルの開発にこれまで取り組んできており、本研究では特に、新たな太陽電池材料として近年注目を集めている有機・無機ペロブスカイト半導体によるテラヘルツの光変調や、テラヘルツパルスの時間領域での光変調を目的とした光ポンプ-テラヘルツプローブ実験に取り組んだ。従来型と同様に高抵抗シリコン基板上に有機・無機ペロブスカイト半導体を成膜した素子においては、One-Step 法で重ね塗りを施したもので CuPc を成膜したものをやや超える変調効率が実現できた。光ポンプ-テラヘルツプローブ実験においては、CW 励起と同様に光照射によるテラヘルツ透過の変調効果を確認することができた。一方で、ポンプ光の時間遅延を変化させてもテラヘルツ透過には有意な差は見られず、再生増幅器などによる繰り返し周波数の低いレーザーを光源としたシステムでの評価が必要であると考えられる。

有機電界発光素子や有機薄膜太陽電池などの有機エレクトロニクス素子が活発に研究されており、有機半導体/金属接触界面や有機半導体同士の接触界面での物理現象については多くの報告がある。一方で、本研究で対象としたような有機と無機の半導体の接触界面での物理を利用したデバイスは他に例を見ず、未開拓な研究対象といえる。テラヘルツ素子への応用は有望な応用の一例と考える。界面物理のより深い理解や新たなデバイス応用の可能性を模索し、豊田工業大学やアデレード大学のグループとの共同研究もあわせて進めている。

## 謝辞

本研究は、大阪大学レーザーエネルギー学研究センターの中嶋誠准教授、高野恵介助教、浅井洵基氏、三重大学大学院工学研究科電気電子工学専攻の森広貴氏、渡邊裕貴氏との共

同研究として実施しました。また、本研究を援助していただいた公益財団法人京都技術科学センターに感謝致します。

#### 参考文献

- [1] M. Hangyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **54**, 120101 (2015).
- [2] M. Rahm, J.-S. Li, and W. J. Padilla, *J. Infrared Millimeter Terahertz Waves* **34**, 1 (2013).
- [3] H. K. Yoo, C. Kang, Y. Yoon, H. Lee, J. W. Lee, K. Lee, and C.-S. Kee, *Appl. Phys. Lett.* **99**, 061108 (2011).
- [4] T. Matsui, R. Takagi, K. Takano, and M. Hangyo, *Opt. Lett.* **38**, 4632 (2013).
- [5] T. Matsui, H. Mori, Y. Inose, S. Kuromiya, K. Takano, M. Nakajima, and M. Hangyo, *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 03DC12 (2016).
- [6] T. Matsui, K. Takano, M. Nakajima, and M. Hangyo, *Intech*, Chap. 5, pp.75-89 (2016).
- [7] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, and T. Miyasaka, *J. Am. Chem. Soc.* **131**, 6050 (2009).
- [8] A. Miyata, A. Mitioglu, P. Plochocka, O. Portugall, J. T.-W. Wang, S. D. Stranks, H. J. Snaith, and R. J. Nicholas, *Nature Physics* **11**, 582 (2015).
- [9] B. Zhang, L. Lv, T. He, T. Chen, M. Zang, L. Zhong, X. Wang, J. Shen, and Y. Hou, *Appl. Phys. Lett.* **107**, 093301 (2015).
- [10] M. Shalaby, M. Peccianti, D. G. Cooke, C. P. Hauri, and R. Morandotti, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 051110 (2015).
- [11] J.-H. Im, H.-S. Kim, and N.-G. Park, *APL Mater.* **2**, 081510, (2014).
- [12] H. K. Yoo, C. Kang, J. W. Lee, Y. Yoon, H. Lee, K. Lee, and C.-S. Kee, *Appl. Phys. Express* **5**, 072402 (2012).