

# プリントドエレクトロニクスによるテラヘルツメタデバイスの開発

代表研究者 松井 龍之介 三重大学 大学院工学研究科 准教授  
共同研究者 中嶋 誠 大阪大学 レーザー科学研究所 准教授

## 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にあるが、次世代の大容量無線通信を実現する技術として注目されている。加えて、分光分析など基礎学術領域から、医療・創薬、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。しかしながら、その未成熟な技術領域ゆえに光領域や電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ないと難しいとされ、その開発が急務といえる。そのような中、従来の光学の常識を遥かに超えた光学機能を発現する概念・材料・技術として、メタマテリアルに注目が集まっており、メタマテリアルを応用したテラヘルツデバイスも続々と提案・開発されている。

代表研究者等は大阪大学の研究グループと共同にて、有機半導体である銅フタロシアニンを薄く蒸着したシリコン基板において、特に銅フタロシアニン層厚が薄い場合にテラヘルツ電磁波の効率的な光変調が可能となることをこれまで明らかにし、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を実証してきた [1]。そのような素子は、印刷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ものと考えられる。さらにスピコートによる成膜が可能な低分子系の有機半導体 PCBM や TIPS-pentacene、高分子系の PPV 誘導体などにおいても同様の、あるいはより高効率な変調が可能であることを明らかにしてきた [2, 3]。また、オーストラリア国立大学のグループと共同にて、導電性高分子アクチエーターを用いた共鳴周波数が可変なテラヘルツおよびマイクロ波メタマテリアルを実現した [4]。これらの素子では、積層させたメタマテリアルの相対位置にわずかな変位を与えることで、共鳴応答の変調を実現する。本研究では、これら先行の研究成果を土台としてさらに発展させる形で、近年その発展が著しい有機半導体や導電性高分子によるプリントドエレクトロニクスを駆使したメタマテリアルの開発と、テラヘルツ変調デバイスへの応用に関する研究に取り組んだ。

## 2 有機半導体によるテラヘルツ波の光変調

まずはこれまでの研究と同様の構造である銅フタロシアニンを薄く蒸着したシリコン基板において、テラヘルツ透過の高速変調が実現可能であるかを検証するために、光ポンプ-テラヘルツプローブ実験を行った。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さらに分岐させ時間遅延を与えて試料の励起パルスとして用いた。従来の CW レーザー励起によるテラヘルツ透過の変調 [1-3] 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たものの、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、期待したような高速変調効果は得られなかった。これは、シリコン基板において生成されたキャリアの寿命が比較的長いために、緩和現象の観測ができなかったためと考えられる。

一方で、0.7 eV 程度と比較的狭いバンドギャップエネルギーを有する有機半導体として知られる有機電荷移動錯体 DBTTF-TCNQ 結晶 [5] のテラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ実験にも取り組んだ。ポンプテラヘルツパルスとしてはパルス面傾斜法により生成した強電場テラヘルツパルスを用いた。これは、InSb などのナローギャップ半導体などで報告されている強電場テラヘルツ照射によるインパクトイオン化 [6] の観測を狙ったものである。DBTTF-TCNQ とは、ドナー分子 DBTTF (diabenzotetrathiafulvalene) とアクセプター分子 TCNQ (tetracyanoquinodimethane) からなる電荷移動錯体結晶であり、近年では有機薄膜太陽電池への応用も検討されている [5]。本研究では、徐冷法と蒸発法を組み合わせ、DBTTF-TCNQ 結晶を得た。ただし、市販の TCNQ は純度が低く、昇華精製を行う必要がある。そこでまずは図 1 に示すような昇華精製システムと、真空系の構築を行った。等モル量の DBTTF と TCNQ を 80°C まで昇温したアセトニトリルに混合し、徐冷することで DBTTF-TCNQ を再結晶させ、ろ過、乾燥することで、図 2 に示すような針状結晶を得た。まずは通常のテ

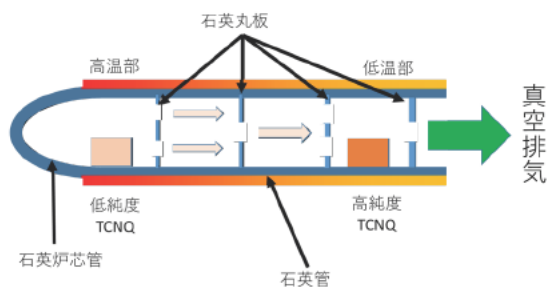


図1：TCNQの昇華精製システムの概略図

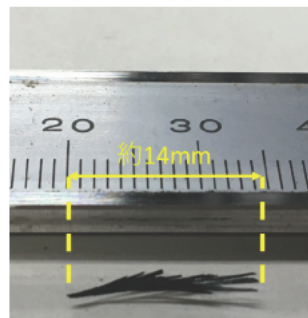


図2：作成したDBTTF-TCNQ結晶

ラヘルツ時間領域分光法により DBTTF-TCNQ 結晶の光学特性を評価したところ、テラヘルツの電界の方向が DBTTF-TCNQ 針状結晶の長軸に平行な場合により大きな吸収が見られた。これは、フリーキャリア吸収に大きな異方性があるためと考えられる。次に、テラヘルツポンプ-テラヘルツプローブ測定を行った。遅延時間～1ps あたりでプローブパルスの透過の減少と急峻な回復が見られた。これは、テラヘルツパルスの超高速スイッチングの可能性を示唆する結果であるとも期待され、より詳細な解析が必要であると考えられる。

### 3 積層させたメタマテリアルの相対位置変位に基づく動的テラヘルツメタマテリアル

先行研究においては、積層させた相補的スプリットリング共振器アレイの相対位置にわずかな変位を与えることで共鳴周波数の変調を実現した [4]。しかしながら、得られた共鳴周波数シフトはわずか 20GHz 程度であり、より大きな周波数シフトの実現を目的として、閉リング共振器アレイの採用を検討した。積層させた閉リング共振器アレイは Gu 等により垂直入射においても負の屈折率が得られる構造として提案されたものである [7]。本研究では、さらに相対位置に変位を与えることによる共鳴応答の変調を検討した。素子の設計と光学特性評価には、3次元電磁界解析ソフトウェア CST Studio を用いた。

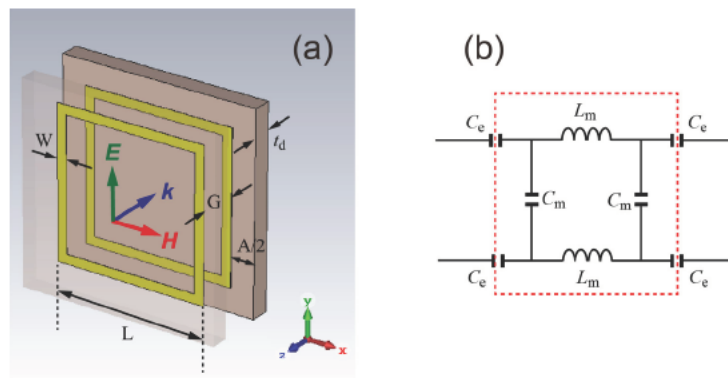


図3：積層閉リング共振器アレイの単位構造の(a)概略図および(b)等価回路

図3(a)に、設計した積層閉リング共振器アレイの単位構造の模式図を示す。誘電体基板上に金属による閉リング共振器を周期的に配置した。図3(b)に、等価回路表現を示す。Gu等の報告 [7] では、積層閉リング共振器アレイの共鳴応答の起源として、Gだけ離れた最近接の積層閉リング共振器ペアの2つの辺における磁気共鳴応答および、同一アレイ内のDだけ離れた隣接閉リング共振器間の近接相互作用の二つの要因によるものであることが明らかとされている。基板としては石英を想定し、誘電率 $\epsilon_s$ は3.75とした。金属はアルミとした。閉リング共振器、つまり金属部分の厚さ $t_{Al}$ は200 nmとし、辺長さL、幅Wをパラメータとした。それぞれの閉リング共振器アレイ内の隣り合う閉リング共振器間の間隔Dはx、y方向ともに25  $\mu\text{m}$ で一定とした。誘電体基板厚さ $t_d$ は10～100  $\mu\text{m}$ 程度とし、多重反射による効果を除去するために適宜調整した。これらを二層、金属による閉リング共振器アレイ側を内側に対向させ素子とした。積層させたアレイ間の間隔Gは、Gu等のパラメータ [7] に合わせて22  $\mu\text{m}$ とした。閉リング共振器アレイは真空中にあるものとした。上下の対向した閉リング共振器同士がズレなく重なる配置を変位  $\Delta x = \Delta y = 0$  の基準とし、アレイの片側

を x 方向あるいは y 方向に変位させてシミュレーションをおこなった。周期的アレイの繰り返しの二方向(x, y 方向)に周期的境界条件を設け、基板法線方向(z 方向)から電磁波を垂直入射させ透過および反射スペクトル ( $|S_{21}|$  および  $|S_{11}|$ ) を評価した。入射電磁波の電界の偏光方向は y 方向とした。インピーダンス  $Z$  および実効屈折率  $n$  は S パラメータ ( $S_{21}$  および  $S_{11}$ ) より算出した [8, 9]。まずは式(1)によりインピーダンス  $Z$  を S パラメータより求める。

$$Z = \sqrt{\frac{(1+S_{11})^2 S_{21}^2}{(1-S_{11})^2 S_{21}^2}} \quad (1)$$

次に、実効屈折率  $n$  を式(2)により求めた。

$$n = -\frac{i}{kd} \ln\left(\frac{S_{21}}{1-S_{11}}\right) \quad (2)$$

ここで、 $d$  は積層閉リング共振器アレイの厚さ、 $k$  はテラヘルツ波の真空中での波数である。パッシブな素子を想定しているため、インピーダンス  $Z$  の実部および実効屈折率  $n$  の虚部は正の値とする必要がある。また、性能指数 (figure of merit: FOM) を実効屈折率の実部 ( $n_r$ ) および虚部 ( $n_i$ ) の比により求めた。

$$FOM = \left| \frac{n_r}{n_i} \right| \quad (3)$$

図 4 (a) に、単層あるいは積層させた閉リング共振器アレイの透過および反射スペクトル ( $|S_{21}|$  および  $|S_{11}|$ ) の一例を示す。辺幅  $W$  を  $5 \mu\text{m}$ 、辺長さ  $L$  を  $80 \mu\text{m}$  とし、アレイ間には相対変位を与えていない ( $\Delta x = \Delta y = 0$ )。積層構造では一層のみの閉リング共振器アレイでは見られなかった比較的線幅の狭い透過ピークが広い透過ディップ (ストップバンド) の中に現れた。図 4 (b) に示すように、この狭線共鳴透過ピークにおいて負の屈折率が得られることから、以下においてはこの狭線透過ピークに注目して検討することとした。

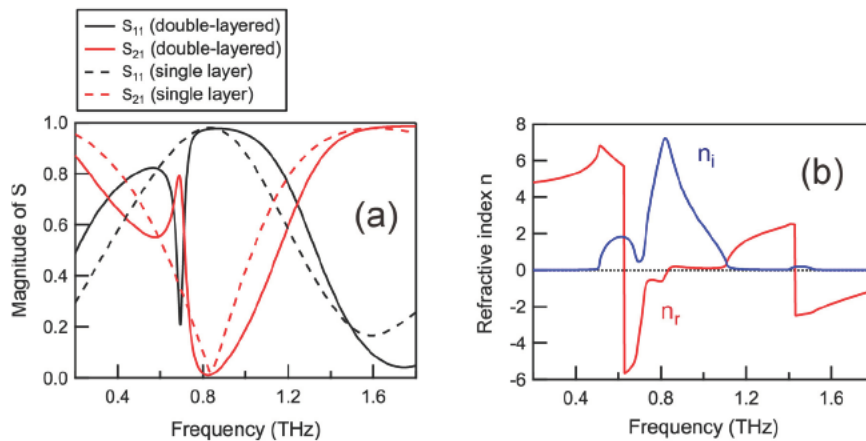


図 4 : 単層あるいは積層させた閉リング共振器アレイ ( $W = 5 \mu\text{m}$ 、 $L = 80 \mu\text{m}$ ) の(a)透過 ( $|S_{21}|$ ) および反射 ( $|S_{11}|$ ) スペクトルおよび(b)実行屈折率

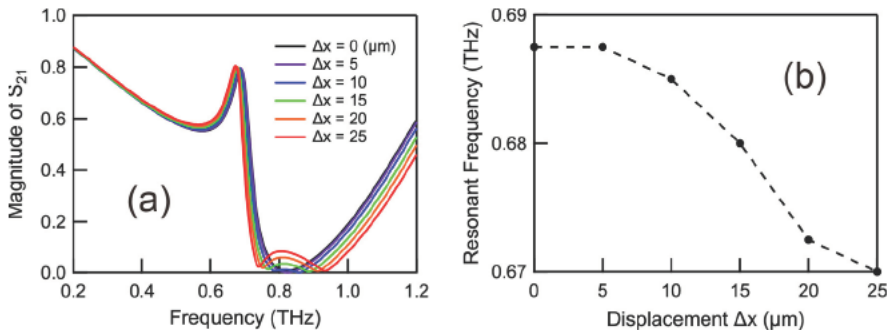


図 5 : 相対位置変位  $\Delta x$  を与えた積層閉リング共振器アレイの(a)透過スペクトルおよび(b)共鳴周波数の  $\Delta x$  依存性

次に、閉リング共振器アレイの相対位置変位によるテラヘルツ電磁波への共鳴応答への影響を調べた。図 5 (a) に示すように透過ピークの低周波側への単調なシフトが見られ、およそ 22.5 GHz のシフト量が得られ

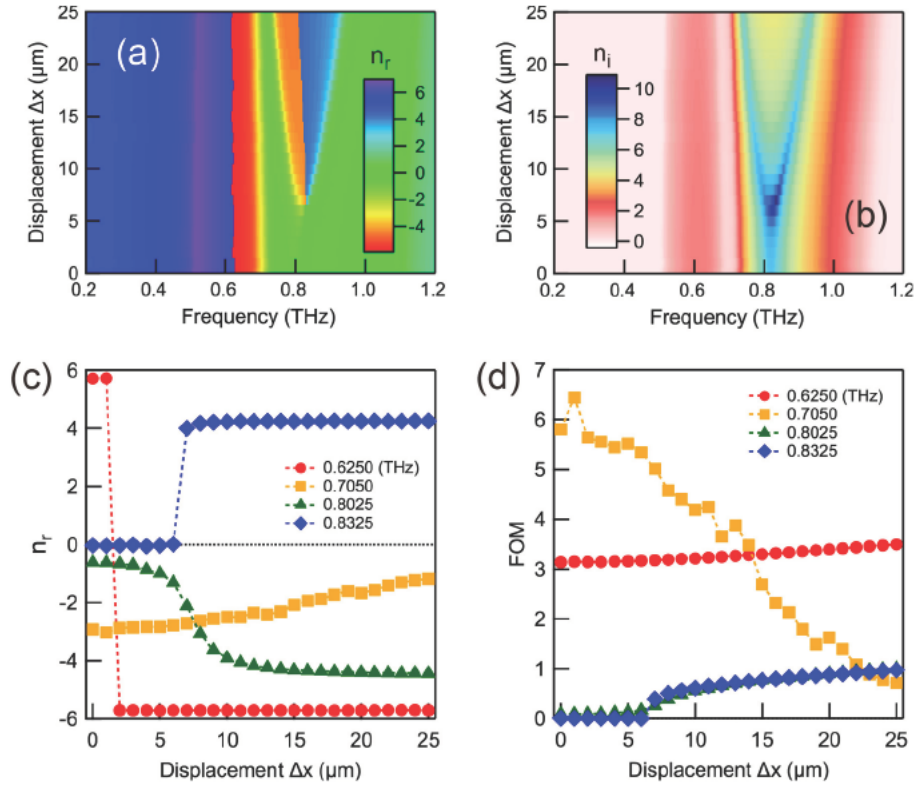


図6：相対位置変位 $\Delta x$ を与えた積層閉リング共振器アレイの実効屈折率の(a)実部および(b)虚部スペクトルおよび(c)実効屈折率の実部および(d)性能指数の $\Delta x$ 依存性

た。このシフト量は、当研究室の先行研究において得られたスペクトルシフト量の20 G<sub>z</sub>程度 [4] をやや上回っている。また、狭線透過の線幅と同程度のシフト量であり、透過率の十分なオンオフ比が得られることを示唆している。

次に、閉リング共振器アレイの相対位置変位による実効屈折率の変化について調べた。図6に結果を示す。相対位置変位量 $\Delta x$ の増加に伴って実効屈折率の実部・虚部ともに変化が見られる様子がわかる。図6(c)にいくつかの周波数における実効屈折率の実部、図6(d)に性能指数の相対位置変位量 $\Delta x$ 依存性を示す。正から負、ゼロ近傍から正への急峻な変化や、連続的な変化など、多様な変調が可能となることが明らかとなった [10]。さらには、閉リング共振器アレイをプリズム形状に組み上げた構造において、アレイの相対位置変位による実効屈折率の変調に基づいたテラヘルツ電磁波のビームステアリングも可能となることが明らかとなった。本研究で提案するような実効屈折率が大きく変調可能なメタマテリアルは、新規なテラヘルツ動的制御素子の開発につながるものと期待される。

## 【参考文献】

- [1] T. Matsui, R. Takagi, K. Takano and M. Hangyo, "Mechanism of Optical Terahertz-Transmission Modulation in Organic/Inorganic Semiconductor Interface and Its Application to Active Metamaterials," *Opt. Lett.* **38**, pp.4632-4635 (2013).
- [2] T. Matsui, H. Mori, Y. Inose, S. Kuromiya, K. Takano, M. Nakajima and M. Hangyo, "Efficient optical terahertz-transmission modulation in solution-processable organic semiconductor thin films on silicon substrate," *Jpn. J. Appl. Phys.* **55**, 3S2, pp.03DC12-1-4 (2016).
- [3] T. Matsui, K. Takano, M. Nakajima and M. Hangyo, "Efficient Optical Modulation of Terahertz Transmission in Organic and Inorganic Semiconductor Hybrid System for Printed Terahertz Electronics and Photonics," in "Printed Electronics - Current Trends and Applications," (ed. Ilgu Yun), Intech, Chap. 5, pp.75-89 (2016).

- [4] T. Matsui, Y. Inose, D. A. Powell and I. V. Shadrivov, “Electroactive Tuning of Double-Layered Metamaterials Based on  $\pi$ -Conjugated Polymer Actuators,” *Adv. Opt. Mater.* **4**, pp.135-140 (2016).
- [5] J. Tsutsumi, T. Yamada, H. Matsui, S. Haas, and T. Hasegawa, “Competition between Charge-Transfer Exciton Dissociation and Direct Photocarrier Generation in Molecular Donor-Acceptor Compounds,” *Phys. Rev. Lett.* **105**, 226601 (2010).
- [6] M. C. Hoffmann, J. Hebling, H. Y. Hwang, K.-L. Yeh, and K. A. Nelson, “Impact ionization in InSb probed by terahertz pump—terahertz probe spectroscopy,” *Phys. Rev. B* **79**, 161201(R) (2009).
- [7] J. Gu, J. Han, X. Lu, R. Singh, Z. Tian, Q. Xing, and W. Zhang, “A close-ring pair terahertz metamaterial resonating at normal incidence,” *Opt. Express* **17**, pp.20307 (2009).
- [8] D. R. Smith, S. Schultz, P. Markos, and C. N. Soukoulis, “Determination of effective permittivity and permeability of metamaterials from reflection and transmission coefficients,” *Phys. Rev. B* **65**, 195104 (2002).
- [9] X. Chen, T. M. Grzegorzczak, B. Wu, J. Pacheco, Jr., and J. A. Kong, “Robust method to retrieve the constitutive effective parameters of metamaterials,” *Phys. Rev. E* **70**, 016608 (2004).
- [10] Y. Watanabe and T. Matsui, “Index-tunable terahertz metamaterials based on double-layered closed-ring resonator arrays,” *J. of Photonics for Energy* **8**, 032211 (2018).

〈発 表 資 料〉

題 名	掲載誌・学会名等	発表年月
積層閉リング共振器アレイのテラヘルツバイオセンサーへの応用可能性	電気学会 有機エレクトロニクス・バイオエレクトロニクスに関する研究討論会	2017年6月
Optical terahertz-transmission modulation in organic-inorganic hybrid perovskite thin films on silicon substrate	9th International Conference on Molecular Electronics and Bioelectronics (M&BE9)	2017年6月
Active terahertz metamaterials utilizing $\pi$ -conjugated polymers	META'17, the 8th International Conference on Metamaterials, Photonic Crystals and Plasmonics	2017年7月
有機双安定素子におけるテラヘルツ波パルスによる伝導制御	第78回応用物理学会秋季学術講演会	2017年9月
テラヘルツ波パルスによる有機双安定素子の超高速伝導制御	第5回 豊田理研ワークショップ「スピン秩序の動的制御」	2017年10月
導電性高分子アクチュエーターによる動的テラヘルツ・メタマテリアル	第5回 豊田理研ワークショップ「スピン秩序の動的制御」	2017年10月
積層閉リング共振器アレイによる動的テラヘルツ・メタマテリアル	第5回 豊田理研ワークショップ「スピン秩序の動的制御」	2017年10月
Active terahertz and microwave devices based on layered metamaterials	第8回電磁メタマテリアル講演会	2018年3月
積層閉リング共振器アレイのテラヘルツ時間領域分光解析	第65回応用物理学会春季学術講演会	2018年3月
Index-tunable terahertz active metamaterials Based on Double-Layered Closed-Ring Resonator Arrays	iSPN2018: The international Symposium on Plasmonics and Nano-photonics	2018年5月
Active Tuning of Effective Refractive Index Based on Double-Layered Closed-Ring Resonator Arrays Terahertz Metamaterials	IRMMW-THz 2018, 43rd International Conference on Infrared, Millimeter and Terahertz Waves	2018年9月
積層閉リング共振器アレイによる実効屈折率の変調可能なテラヘルツ・動的メタマテリアル	第79回応用物理学会秋季学術講演会	2018年9月
積層閉リング共振器アレイによるテラヘル	第62回 光波センシング技術研	2018年12月

動的メタマテリアル	研究会講演会	
積層閉リング共振器アレイを用いた相対位置変位による実効屈折率の動的変調	電子情報通信学会 光エレクトロニクス研究会	2019年1月
実効屈折率可変メタマテリアルによるテラヘルツビームステアリング	第66回応用物理学会春季学術講演会	2019年3月
Index-Tunable Terahertz Metamaterials Based on Layered Closed-Ring Resonator Arrays	第9回電磁メタマテリアル講演会	2019年3月

---