

整理番号	H - J -	報告者氏名	小松啓志
------	---------	-------	------

研究課題名

酸化物ナノアーキテクチャーを利用した高 THz 利得な酸化亜鉛デバイスの開発

<代表研究者> 機関名：国立大学法人 長岡技術科学大学 職名：助教 氏名：小松啓志

<共同研究者> 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：  
 機関名： 職名： 氏名：

<研究内容・成果等の要約>

酸化物ナノアーキテクチャによる THz 透過特性が制御できる可能性、光デバイス素子開発の可能性を示せた。

アモルファス炭素/ZnO ウィスカー構造体の THz 特性の調査について、当初の計画を十分に遂行できた。テラヘルツ時間分解領域分解法(THz-TDS)を用いて大気開放型化学気相析出(CVD)法を用いてガラス基板上に堆積した ZnO ナノウィスカーの THz 波特性を調査した。THz-TDS 法は、フェムト秒レーザーを用いて、テラヘルツ波が伝播する経路中に測定したい測定試料を置き、透過したテラヘルツ波の時間波形を検出する。その検出信号と、測定試料のない状態でのテラヘルツ波の時間波形とを検出した検出信号を用い、検出信号をフーリエ変換して、テラヘルツ波の振幅と位相の情報を得る方法である。ZnO ナノウィスカーの位相のシフトを確認できた。

また、2種類の酸化物材料をガラス基板上に積層させ、THz-TDSにより THz 透過特性を調査した。同じ2種類の酸化物材料でも、接合状態を変化させることで、THz 透過特性が変化することが示唆された。ガラス基板上の ZnO 膜に対して In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を積層させた場合と、ガラス基板上の In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜に対して ZnO 膜を積層させた場合、わずかながら、位相のシフト量が異なっていた。同様にマイクロ波プラズマCVD法を用いてZnO膜にa-CN<sub>x</sub>を積層させた場合でも位相のシフト量が異なっていた。

これは半導体の微細構造では、材料自身のバンドギャップや仕事関数に対して小さな電子準位を人工的につくるのが可能で、ダイヤモンドなどでは、終端構造を変化させる事で材料内のバンド構造を変化できることが知られており、過去の研究室の実施例ではアモルファス炭素/A1:ZnO ウィスカー構造体の電界放射特性より、アモルファス炭素膜の終端構造によって構造体のバンド構造が変化すると示唆されていた。大気中光電子分光装置を用いて、おおよその仕事関数の算出を試みたところ、構造体の積層状態により、得られる仕事関数が異なる傾向を得た。

平成31年度以降は、平成30年度に得られた知見を生かし、再現性を検証しつつ、国内外での学会発表を行い、新規の光デバイス素子開発、産学官の融合研究を展開していく。

<研究発表（口頭、ポスター、誌上別）>

特になし。

<研究の目的、経過、結果、考察（5000字程度、中間報告は2000字程度）>

### 【目的】

THz領域の周波数(100GHz~10THz)は、電波と光波の境界に位置し、その発生や検出など技術的に取扱いが難しいことから、未開拓のままだった。しかし、近年の研究開発の進展よりTHzセンサーネットワーク、THz波制御量子ビット、THz波創薬等への応用に向けた研究が昨今盛んで材料目線の研究も期待されつつある。特に毛や軟骨等X線や金属探知機で検出困難な材料の検出を可能にするTHz領域の電磁波を発信/受信するデバイスの開発が盛んであるが、例えばイメージング技術の産業化にはより高強度なTHz源が必要である。

本研究では真空装置を用いず高品質な酸化物膜を作製可能な大気開放型化学気相析出(CVD)法を用いて、アモルファス炭素(a-CN<sub>x</sub>やa-CN<sub>x</sub>Hなど)/ZnO ウィスカー構造体の合成を実施、高強度なTHz発信デバイス開発を目指した。半導体の微細構造では、材料自身のバンドギャップや仕事関数に対して小さな電子準位を人工的につくるのが可能で、研究室では過去に酸化物ナノアーキテクチャを利用した光デバイス素子を開発している。文献調査より申請者はTHzデバイス開発をする上で、大気開放型CVDで実績がある材料の中で、透明導電材料かつTHz応用が試みられているZnOに着目、i)構造体のフラクタル効果によるTHz増強、ii)ヘテロ接合による高強度なTHzの実現に着想を得て、ガラス基材上にウィスカーを作製、その上に終端構造が異なるアモルファス炭素膜を積層させ、THz特性の制御を試みる。

本研究では、酸化物のなかでも透明導電材料かつ高いTHz利得が期待されている酸化亜鉛(ZnO)を用いる。ZnOをはじめとする、透明導電材料(ITOなど)は光伝導型のTHzデバイスとして期待されている。一方、申請者の研究室では、これまでにZnOを用いた電子デバイス開発が行われてきた。具体的には紫外線発光素子、電界放出ディスプレイ用の電界放射素子などである。大気開放型CVD法で得られる酸化物ウィスカーは大気プロセスでありながら、結晶学的に高品質かつ高配向性であること、さらに第3種元素の添加も可能で、得られる発光特性の制御も可能であることがわかっている。

本研究では、上記のZnOウィスカーで高THz利得を発現させること、さらにZnOウィスカー上にアモルファス炭素膜を積層させることで、THz特性の制御性能を発現させる。ダイヤモンドなどでは、終端構造を変化させる事で材料内のバンド構造を変化できることが知られており、アモルファス炭素/ZnOウィスカー構造体の電界放射特性より、アモルファス炭素膜の終端構造によって構造体のバンド構造が変化すると示唆された。

### 【方法・経過】

まず真空装置を用いず高品質な酸化物膜を作製可能な大気開放型CVDを用いて、ZnOウィスカーをガラス基板上に作製する。さらに得られたガラス基材上のZnOウィスカー上にEマイクロ波プラズマCVD法を用いてa-CN<sub>x</sub>を作製した。ビス(ジピバロイルメタナト)亜鉛、トリ*i*-プロポキシアルミニウム原料を用いて、c軸方向に優先成長したZnOウィスカーを作製し、さらにCH<sub>3</sub>CNなどを原料にアモルファス炭素膜を積層させ、構造体を作製した。構造体のウィスカーの曲率やフラクタル次元、積層するアモルファス炭素膜の種類をパラメータにTHz利得の増強/制御を試みた。構造体の形態は電界放射型電子顕微鏡で確認を行った。また、当初の計画とは異なるが、材料内のバンド構造変化による仕事関数の変化を調査する為に大気中光電子分光装置(理研計器株式会社)を用いた。

また、当初の計画では、分析計測センター(学内共同利用施設)の水平型X線回折装置(H-XRD)で面内・面外配向性、FIB-TEMシステムで構造体のナノ組織(周期/界面構造)を観察・解析する予定であったが、残念ながらアモルファス炭素/ZnOウィスカー構造体の構造解析についてはマシントイムの十分な確保はできず、装置の不具合などが重なり、当初の計画を十分に遂行できなかった。

**【結果】**

テラヘルツ時間分解領域分解法(THz-TDS)を用いて大気開放型化学気相析出(CVD)法を用いてガラス基板上に堆積した ZnO ナノウイスキーの THz 波特性を調査した。THz-TDS 法は、フェムト秒レーザーを用いて、テラヘルツ波が伝播する経路中に測定したい測定試料を置き、透過したテラヘルツ波の時間波形を検出する。その検出信号と、測定試料のない状態でのテラヘルツ波の時間波形とを検出した検出信号を用い、検出信号をフーリエ変換して、テラヘルツ波の振幅と位相の情報を得る方法である。ZnO ナノウイスキーの位相のシフトを確認できた。

また、2種類の酸化物材料をガラス基板上に積層させ、THz-TDSにより THz 透過特性を調査した。同じ2種類の酸化物材料でも、接合状態を変化させることで、THz 透過特性が変化することが示唆された。ガラス基板上的 ZnO 膜に対して In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜を積層させた場合と、ガラス基板上的 In<sub>2</sub>O<sub>3</sub>膜に対して ZnO 膜を積層させた場合、わずかながら、位相のシフト量が異なっていた。同様にマイクロ波プラズマ CVD 法を用いて ZnO 膜に a-CN<sub>x</sub> を積層させた場合でも位相のシフト量が異なっていた。

材料内のバンド構造変化により、仕事関数の変化をちょうさす大気中光電子分光装置を用いて、おおよその仕事関数の算出を試みたところ、構造体の積層状態により、得られる仕事関数が異なる傾向を得た。

**【考察】**

酸化物ナノアーキテクチャによる THz 透過特性が制御できる可能性、高利得な光デバイス素子開発の可能性を示せた。

半導体の微細構造では、材料自身のバンドギャップや仕事関数に対して小さな電子準位を人工的につくるのが可能で、ダイヤモンドなどでは、終端構造を変化させる事で材料内のバンド構造を変化できることが知られており、過去の研究室の実施例ではアモルファス炭素/Al:ZnO ウイスキー構造体の電界放射特性より、アモルファス炭素膜の終端構造によって構造体のバンド構造が変化すると示唆されていた。

酸化物のマクロ/ナノ構造と得られる THz 特性の関係に着目する点が本研究のオリジナリティである。ZnO をはじめとする透明電極材料の THz 特性は測定されており、THz デバイスとしての可能性が示唆されている。しかしながら、THz 利得の向上が課題である。今後は、ZnO ウイスキーのマクロ構造(曲率、フラクタル次元)さらにナノ構造(ZnO ウイスキーの面内情報、アモルファス炭素膜/ZnO ウイスキーの界面構造)と THz 特性の関係を更に明らかにしたい。

