

基于有机光电材料的太赫兹波调制器件研究进展

张波*, 和挺, 钟良, 汪国崔, 王维, 沈京玲**

首都师范大学物理系北京市太赫兹波谱与成像重点实验室, 太赫兹光电子学教育部重点实验室, 北京 100048

摘要 有机光电材料具有制备成本低、加工难度小、易于工业化生产等特点, 已经广泛应用于平板显示、照明、光伏电池等工业领域, 近年来也广泛应用于太赫兹波动态调制的工作中。本研究主要综述了基于有机光电材料的太赫兹波调制器件的研究进展, 分析了光调制及电调制两种调制方法的原理和优缺点, 介绍了近几年来将有机光电材料应用于太赫兹波调制所取得的一系列科研成果。有机光电材料可以为实现太赫兹调制器件提供新的研究思路。

关键词 太赫兹技术; 太赫兹波; 有机光电材料; 调制

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0614012

Recent Progress of Terahertz Wave Modulator Based on Organic Photoelectric Materials

Zhang Bo*, He Ting, Zhong Liang, Wang Guocui, Wang Wei, Shen Jingling**

Key Laboratory of Terahertz Optoelectronics, Ministry of Education, Beijing Key Laboratory for Terahertz Spectroscopy and Imaging, Department of Physics, Capital Normal University, Beijing 100048, China

Abstract Organic optoelectronic materials exhibit various advantages, including low cost, low processing complexity, and relatively easy industrial production. Because of their excellent optoelectronic properties, such materials have been extensively used in flat panel displays, lighting, photovoltaic cells, and other industrial fields. Recently, organic optoelectronic materials have been extensively employed in terahertz wave dynamic modulation research. In this study, we introduce a series of research achievements with respect to the terahertz wave modulators of organic optoelectronic materials. Further, the principles, advantages, and disadvantages of optical modulation and electrical modulation are analyzed. Additionally, the recent scientific research achievements associated with the application of organic optoelectronic materials to terahertz wave modulation are discussed. This study indicates that organic optoelectronic materials can provide new research ideas to realize efficient terahertz wave modulators.

Key words terahertz technology; terahertz wave; organic optoelectronic materials; modulation

OCIS codes 300.6495; 160.4890; 230.4110

1 引 言

太赫兹 (THz) 波是指频率为 0.1~10 THz、波长在 0.03~3 mm 的电磁波, 其频段介于毫米波和红外光之间。近年来, 随着超快激光技术的发展, 以及光电导天线、光整流技术的成熟, 超宽谱太赫兹源、时域光谱分析、光谱成像等技术得到了飞速发展^[1]。同时, 固态电子学太赫兹源和探测器以及其他真空太赫兹器件的研发也取得了重要突破, 极大

推动了太赫兹在通信、雷达和成像等领域的发展。太赫兹通信技术集成了微波通信与光通信的诸多特点。例如: 相比微波通信技术, 太赫兹通信传输速率更高、容量更大, 太赫兹波束更窄、方向性更好、抗干扰能力更强, 同时太赫兹通信器件的结构更加紧凑; 而与光通信技术相比, 太赫兹通信技术具有更低的光子能量和更好的穿透性, 具有穿透沙尘、烟雾的能力, 可以在恶劣环境下正常通信^[2-5]。就太赫兹无线通信系统而言, 太赫兹调制器是不可或缺的部件。

收稿日期: 2019-01-29; 修回日期: 2019-03-01; 录用日期: 2019-04-08

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2012YQ140005)、国家自然科学基金(61505125)

* E-mail: bzhang@cnu.edu.cn; ** E-mail: sjl-phy@cnu.edu.cn

近年来,越来越多的科研小组投入到太赫兹调制器的研究中。人们从电子学、光学等角度出发,研制出基于量子阱、光子晶体、电磁超材料、石墨烯、二氧化钒等材料的调制器。调制的方法涵盖了内调制和外调制等方式,取得了一定的成果。基于这些方法制作的器件也被广泛用于太赫兹调制器、开关、滤波器等器件。内调制方式将数据信号直接加载到太赫兹波源上,在太赫兹波辐射的同时对其进行调制。2000年,Libon等^[6]构建了以光导天线作为太赫兹辐射源及探测器的标准时域光谱系统,利用其进行太赫兹波的调制与解调实验,该实验将一串音频信号加载到作为太赫兹辐射源的光导天线上,并在接收端同样利用光导天线将这个信号解调为原始音频信号^[7-9]。此类基于调制辐射源的内调制的成就大大推动了太赫兹无线通信技术的发展。然而,内调制技术对系统集成化要求很高,并不容易推广。外调制方式是利用第三方特殊材料或结构,通过控制外界条件对太赫兹波传输特性进行调制。相比于内调制,外调制对系统集成化要求低、易推广,并且能真正实现对于“太赫兹波”的调制。此类调制器的研究材料集中于半导体材料、二维电子气场效应晶体管、光子晶体、电磁合成超材料、温度相变材料(VO₂)以及石墨烯等^[10-16]。然而,这些太赫兹调制器件的研究受到制备成本较高、调制效率低或调制深度不足等问题的困扰。

相比于上述石墨烯、VO₂、GaAs等功能材料,有机光电材料具有制备成本低、加工难度小、易于工业化生产等特点,其优异的光电特性已经被广泛应用于平板显示、照明、光伏电池等成熟的工业领域^[17],近年来在太赫兹波动态调制的工作中有着广泛的应用^[18-23]。本文主要对基于有机光电材料的太赫兹波动态调制器件进行综述,分析光调制及电调制两种调制方法的原理和优缺点,介绍近几年来将有机光电材料应用于太赫兹波动态调制所取得的一系列科研成果,并分析其优势和不足。有机光电材料为实现高效的太赫兹调制器件提供新的思路。

2 有机太赫兹光调制器

2.1 有机小分子太赫兹波调制器件

酞菁类化合物是一类有机小分子材料,最早由Braun在1907年合成。这类材料具有很高的热稳定性,易于在真空下蒸发。酞菁类化合物具有平面空间结构,因而可在其分子结构的中间部分引入不同的金属原子。1970年就有以这种材料制作的场

效应管的报道,1988年又出现由它制作的有机场效应管器件。酞菁化合物内有一个空穴,能够容纳铁、镍、铜、铝、钠、锡等金属元素,这类化合物兼具n型和p型半导体的双重性质^[24-25]。作为有机半导体材料的一种,酞菁化合物,尤其是金属酞菁化合物,具有毒性小、光谱响应宽等优点^[26]。2011年,Keun Yoo等^[18]首次报道了基于酞菁铜(CuPc)材料制作的太赫兹波调制器。器件的制作采用热蒸发法,将CuPc材料蒸镀到高阻硅基底上,后期采用退火方法对器件进行处理,得到200 nm厚的CuPc薄膜。该小组采用太赫兹时域光谱系统(THz-TDS)测试样品性能。将波长为785 nm的激光作为外激励源,对样品进行照射,实现了宽谱太赫兹波的幅度调制。根据有机薄膜材料内由于光照作用而发生金属相变来解释调制器的工作原理:即当外激励光照射到样品时,器件内部产生大量光生载流子,这些电子移动到有机薄膜(CuPc)中,使有机薄膜内的电子密度急剧提升,从而出现金属相变,阻碍了太赫兹波的透过。该工作又比较了不同分子取向的CuPc薄膜材料的调制性能,在功率为80 mW的激光照射下,得到了最高55%的调制深度,如图1所示。2013年,Keun Yoo等^[19]继续对这种材料的调制特性进行研究,比较不同分子取向的薄膜材料在外激励光正面入射和背面入射时的调制效果。实验结果表明,背向照射时的调制效果远劣于正面照射,这进一步表明了光生载流子在激发过程中的运动方向,以及CuPc材料不同的分子取向对载流子运动的影响。

2014年,Keun Yoo等^[20]在CuPc的基础上继

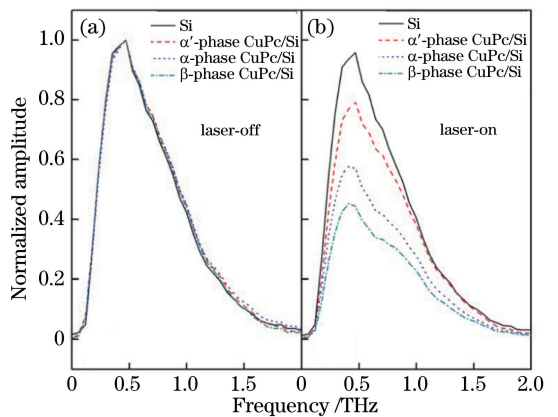


图1 不同条件下的太赫兹波透射光谱^[18]。

(a)无激光激发;(b)激光激发

Fig. 1 THz wave transmission spectra under different conditions^[18]. (a) Without laser excitation; (b) with laser excitation

续研究了用并五苯和 C₆₀ 两种材料制作的太赫兹波调制器的调制特性。实验结果显示,使用这两种材料制作的调制器的调制效果优于 CuPc,如图 2 所示,其中,将最高已占轨道表示为 HOMO,最低未

占轨道表示为 LUMO。此外,利用 X 射线散射等手段研究了器件的表面形貌特征,结合载流子浓度变化的计算以及对能级跃迁的分析,进一步说明材料内的金属相变是对太赫兹波调制的主要原因。

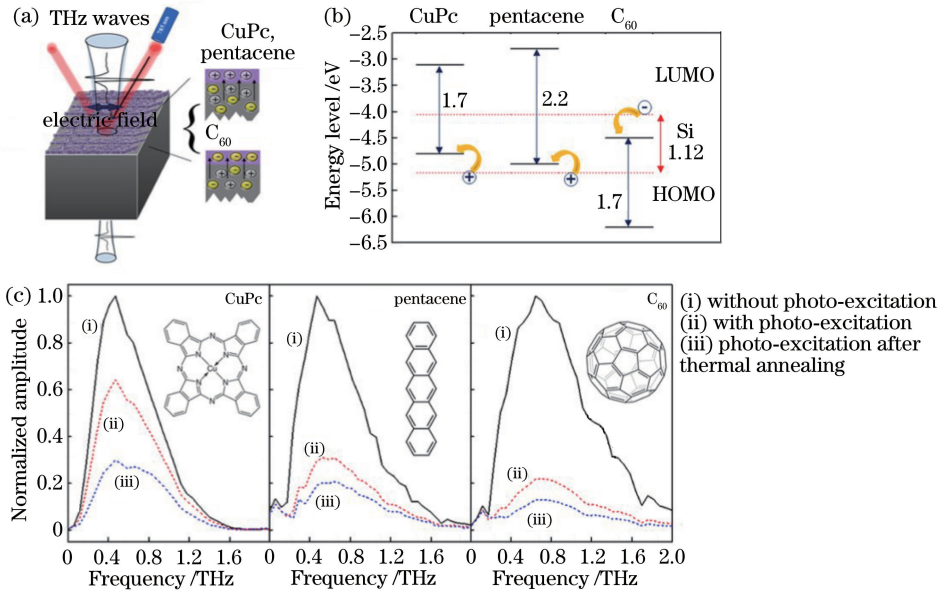


图 2 有机材料/硅双层结构的高效太赫兹波调制器^[20]。(a)光激励作用下被测样品的太赫兹波透射测量示意图;
(b) 785 nm 光激发下电荷转移过程的能级图;(c)不同条件下的太赫兹波透射光谱

Fig. 2 Highly efficient THz wave modulators with organic materials/silicon bilayer structure^[20]. (a) Schematic of THz wave transmission measurement of sample under photo-excitation; (b) energy-level diagrams for charge transfer processes under photo-excitation at 785 nm; (c) THz wave transmission spectra under different conditions

2013 年, Matsui 等^[21]对使用 CuPc 薄膜制备的太赫兹波调制器进行研究,利用 532 nm 的连续波 (CW) 激光器作为外激励光源,当激光功率密度达到 2.5×10^3 mW/cm² 时,得到了大于 99% 的宽光谱调制效率。他们还在这种薄膜调制器上制作了开口环谐振器 (SRRs), 开口环的长、宽、缝宽及周期分别表示为 L 、 G 、 W 及 Λ ; ω_0 及 ω_1 表示透过开口环谐振器的两个谐振吸收峰。这也是有机薄膜材料与 SRRs 结果相结合的首次报道。在外激励光的照射下,由于大量光生载流子的产生和聚集,薄膜材料发生金属相变,使得在薄膜材料上制作的开口共振环中原本开口的部分发生了“闭合”,原本比较明显的共振吸收峰也逐渐消失,如图 3 所示。这个实验不仅进一步解释了 CuPc 材料的调制原理,更拓展了此类器件的结构选择和应用范围。

2015 年, He 等^[22]比较了三种基于有机小分子结构的太赫兹波光调制器的调制效果,分别为酞菁铜 (CuPc)/Si、酞菁氯铝 (AlClPc)/Si 以及酞菁氯锡 (SnCl₂Pc)/Si。太赫兹时域光谱系统的测量结果表明,酞菁氯铝表现最好,在波长为 450 nm、光强为

1.57 W/cm² 时,调制深度可达 99% 以上;酞菁铜次之,在 4.3 W/cm² 的光强下调制深度可达 99% 以上;而酞菁氯锡在最大光强 7 W/cm² 时,调制深度达到 96.31%,如图 4 所示。而在采用太赫兹连续波系统对三种样品的透射与反射特性进行测试的实验中,发现太赫兹波强度均降低。另外还通过德鲁德模型计算了三种样品的载流子浓度。在 0.17 W/cm² 的光强下,酞菁氯铝、酞菁铜与酞菁氯锡载流子浓度分别为 1.78×10^{19} 、 2.84×10^{18} 、 7.59×10^{17} cm⁻³,与调制器的调制性能呈正相关^[22]。

2.2 有机聚合物太赫兹波调制器件

有机聚合物材料是有机半导体材料的一种。该类材料的组成除了碳原子以外,还主要有氢、氧、氮等,由于其组成的相对分子量很大,一般可达 10000 以上,甚至几百万,因此称为高分子有机化合物。通常情况下,高分子、大分子、聚合物或者高聚物都是对这一类材料的通称,在概念上并无区分。有机聚合物材料具有弹性度高、可塑性强、物理硬度大、耐腐蚀、耐高温、绝缘性佳、气密性好等优点。然而,当碳原子通过交替的单键和双键结合,构成了电子离

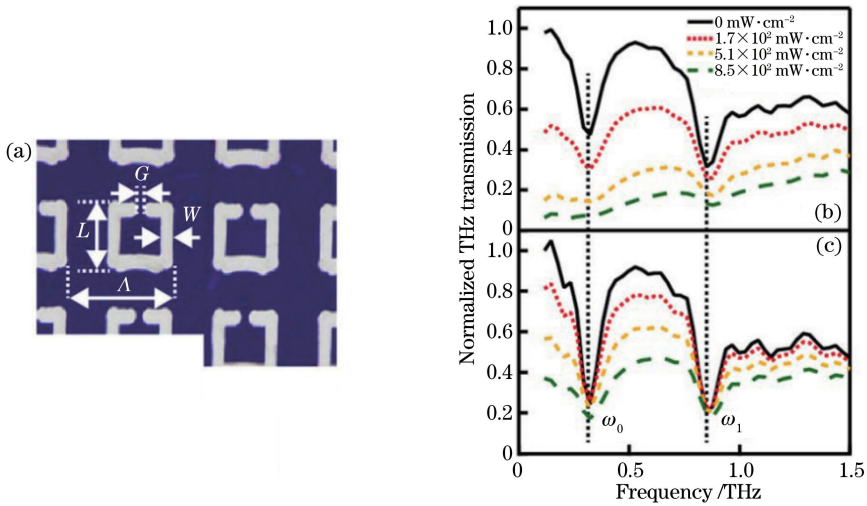


图 3 SRRs 的太赫兹波透射特性^[21]。(a)在 CuPc/Si 薄膜上制备的金属 SRR 的显微镜图像;不同激光强度下 (b) CuPc/Si 薄膜和(c)硅片上制备的金属 SRR 的太赫兹波透射光谱

Fig. 3 THz wave transmission characteristics of SRRs^[21]. (a) Microscope image of fabricated metal SRR on CuPc/Si film; THz wave transmission spectra of fabricated metal SRR on (b) CuPc/Si film and (c) bare Si substrate under different laser intensities

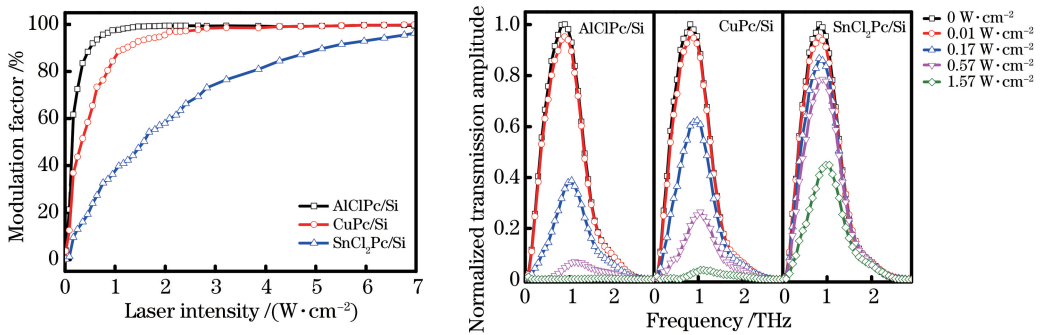


图 4 硅基 AlClPc、CuPc 及 SnCl₂Pc 的太赫兹光调制特性^[22]。(a)调制因子对比;(b)~(d)光调制光谱

Fig. 4 THz optical modulation characteristics of silicon-based AlClPc, CuPc, and SnCl₂Pc^[22].

(a) Contrast of modulation factors; (b)-(d) optical modulation spectra

域的大 π -共轭体系时,这类材料就具有了半导体行为的基础,具有一定的导电性。因此,这类材料也被称为高分子有机半导体或者高分子导电聚合物材料^[27-29]。2014 年,Zhang 等^[23]设计制备了一种光控太赫兹波调制器件,这种器件是基于有机聚合物薄膜(MEH-PPV)/硅的异质结构。通过一束波长为 450 nm 的外激励光对该器件进行调控。在太赫兹时域光谱系统中测试发现,随着外激励光的光强从 0 逐渐升高至 6.3 W/cm²,太赫兹波透射强度整体降低至原强度的 0.4% 以下。而没有这层薄膜的纯硅基底时,在 6.3 W/cm² 的光强下强度降为原来的 49.8%。通过对比 MEH-PPV/Si、Si、MEH-PPV/聚甲基丙烯酸甲酯(PMMA)/Si 以及 MEH-PPV/quartz 四种结构的光调制实验,发现 MEH-PPV/Si 的调制效果最好,Si 和 MEH-PPV/PMMA/Si 区别

不大,而 MEH-PPV/quartz 没有调制效果。证明该调制器调制机理为光照射在硅上形成光生载流子,光生载流子扩散至 Si,与 MEH-PPV 表面形成载流子积累,最终导致了太赫兹波强度下降。而在太赫兹连续波系统中的透射与反射实验发现,无论 MEH-PPV/Si 还是 Si 在有外激励光照射的时候,透射强度与反射强度均有下降,这也证明了载流子积累对太赫兹波信号的衰减是因为太赫兹光子与载流子发生散射而被吸收能量,而不是因为载流子在表面形成了金属相变,如图 5 所示。2016 年,He 等^[30]比较了三种基于有机聚合物分子结构的太赫兹光调制器的调制效果这三种有机聚合物,分别为 MEH-PPV/Si、PFO/Si 和 F8BT/Si。在太赫兹时域光谱系统中的测试结果表明,当达到 99% 的调制深度时三种样品所需光强分别为 0.91、1.08、

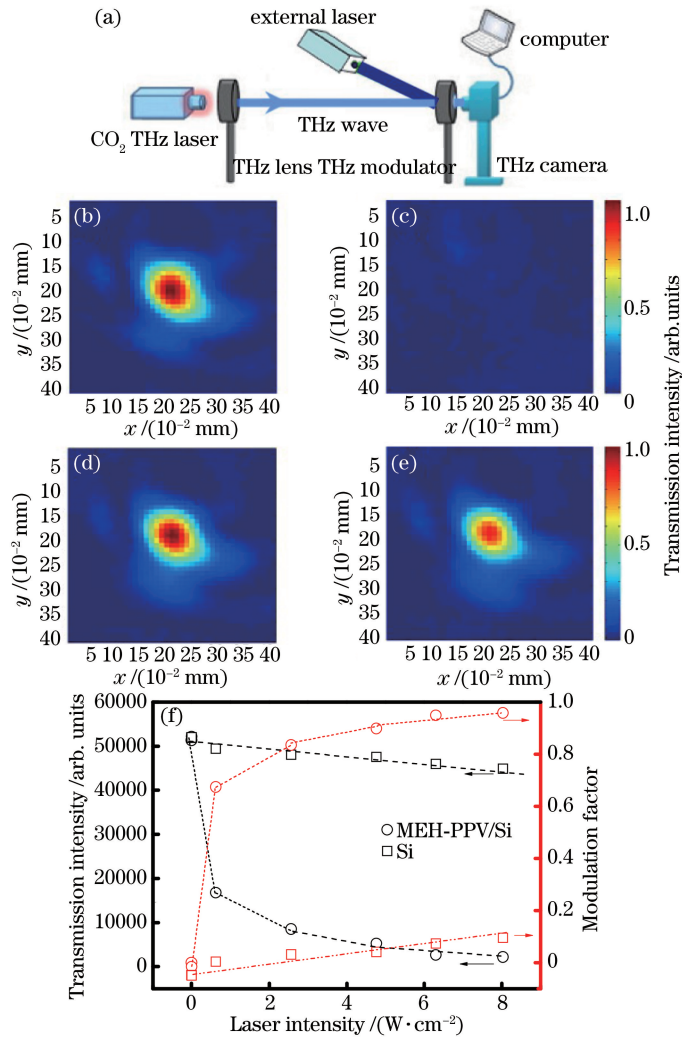


图 5 硅基 MEH-PPV 的太赫兹光调制特性^[23]。(a)THz-CW 光调制测试系统;MEH-PPV/Si 结构的器件在(b)无光照及(c)有光照作用下的太赫兹波透射强度;Si 结构的器件在(d)无光照及(e)有光照作用下的太赫兹波透射强度;(f)不同结构的器件的太赫兹波透过强度和调制因子

Fig. 5 THz optical modulation characteristics of silicon-based MEH-PPV^[23]. (a) Optical modulation test system for THz-CW; THz wave transmission intensities of devices based on MEH-PPV/Si structure (b) without illumination and (c) with illumination; THz wave transmission intensities of devices based on Si structure (d) without illumination and (e) with illumination; (f) THz wave transmission intensities and modulation factors of devices with different structures

2.01 W/cm²。通过等效传输线理论和德鲁德模型计算得到三种样品的载流子浓度。最后利用三种样品实现了简单的太赫兹波通信系统,如图 6 所示。

有机聚合物非线性光学晶体 4-(4-二甲氨基苯基)甲基吡啶对甲基苯磺酸盐(DAST)由一个带正电的有机吡啶盐和一个带负电的磺酸盐构成,具备高非线性系数和电光系数的晶体特性。由于 DAST 分子结构由强库仑力形成离子键,具有较好的热稳定性、化学稳定性及机械硬度。其中,吡啶盐是很强的吸电子基团,归因于其内部苯环上具有共轭大 π 键结构,使 DAST 晶体呈现非中心对称分

布,表现出极高的非线性光学特性^[31]。2018 年,Li 等^[32]报道了基于有机非线性光学晶体 DAST 与无机硅异质结的太赫兹波光调制器。在波长为 808 nm 的抽运激光的激发下,光生载流子的载流子浓度大幅度增加,高载流子浓度致使太赫兹波透射率下降。在 3.5 W/cm² 的激光作用下,DAST/Si 异质结样品的光调制速率高达 1.26 MHz,调制深度达到 53%,如图 7 所示,其中 DC、BWO、2D、D/A 及 A/D 分别为 direct current、backward-wave oscillator、2 dimensional、digital/analog 及 analog/digital 的缩写。

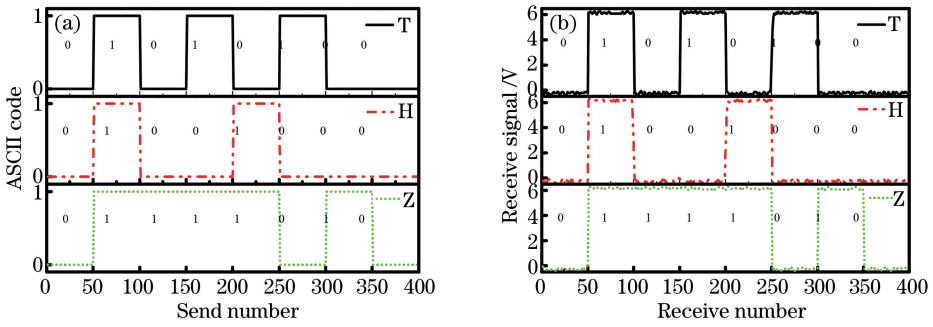


图 6 基于有机材料的太赫兹波调制器的太赫兹无线通信系统^[30]。(a)“THz”的发送;(b)“THz”的接收

Fig. 6 THz wireless communication system based on organic-material THz wave modulator^[30].

(a) Transmission of "THz"; (b) reception of "THz"

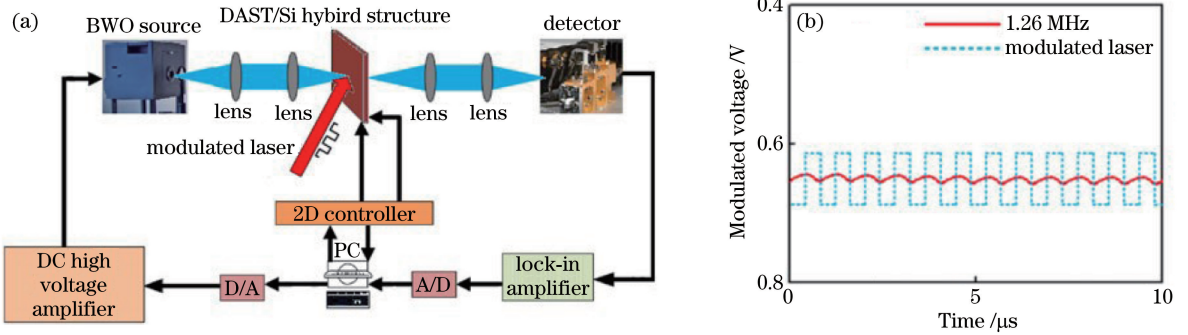


图 7 硅基 DAST 的太赫兹光调制特性^[32]。(a)基于回波振荡器(BWO)太赫兹源的实验装置图;

(b) DAST-Si 异质结样品的光调制速率

Fig. 7 THz optical modulation characteristics of silicon-based DAST^[32]. (a) Schematic of experimental configuration based on backward-wave oscillator (BWO) THz source; (b) optical modulation rate of DAST-Si heterojunction sample

聚乙烯醇(PVA)是一种水溶性合成有机聚合物,常用于造纸、纺织和各种涂料的制备。2018年,Liu等^[33]报道了基于聚乙烯醇的太赫兹波光调制器,该器件结构为硅晶片上旋涂一层聚乙烯醇膜,具有超灵敏、大带宽等特性。太赫兹时域光谱实验结果表明,相比于纯硅样品,硅基聚乙烯醇(PVA/Si)样品能显著增强太赫兹波振幅调制。特别是当大功率激光加热硅基聚乙烯醇薄膜后,外激励光强度仅为 0.55 W/cm^2 时,硅基聚乙烯醇(PVA/Si)样品的太赫兹波振幅调制深度达到72%,此调制性能明显优于纯硅样品,如图8所示,其中LP-PVA/Si表示激光加热处理后的PVA/Si。实验结果与数值模拟结果表明,激光处理后的聚乙烯醇薄膜增加了硅基聚乙烯醇界面处的光生载流子浓度,这种高效的太赫兹波调制器件及简单的制作方法具有很好的应用前景。

2.3 有机钙钛矿太赫兹波调制器件

有机无机杂化钙钛矿是一种新兴的材料,现在主要用于太阳能电池的制造。2009年,钙钛矿太阳能电池首次被提出。2012年8月以后,人们对该电池的研究取得了一系列重大突破,国际学术界对此

高度重视。目前,钙钛矿太阳能电池已然成为当今光伏领域内最重要的研究热点之一。起初,钙钛矿太阳能电池的光电转换效率只有3.8%;2014年初,韩国化学技术研究所将该效率提升到17.9%;2014年5月,加州大学洛杉矶分校(UCLA)的Yang课题组已经将此效率提升到19.3%^[34-36]。近几年,研究者发现有机无机杂化钙钛矿($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$)拥有几乎完美的光吸收材料的特性:合适的直接带隙、高的吸收系数、优异的载流子输运性能以及高的缺陷容忍度。作为直接带隙半导体, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbX}_3$ 对能量大于禁带宽度的光子表现出强烈的光吸收。其吸收系数甚至比肩非晶硅,厚度为300 nm左右的钙钛矿材料便能吸收几乎所有的可见光^[34-36]。2015年,Zhang等^[37]首次报道了一种基于有机钙钛矿材料($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$)的太赫兹光调制器。在波长为450 nm的外激励光的照射下,当光强达到 0.4 W/cm^2 时,太赫兹波信号的强度小于原强度的6%,在此光强下,纯硅的调制深度只有7%,如图9和图10所示。同样,在太赫兹连续波系统中进行反射和透射测试,发现该系统的反射

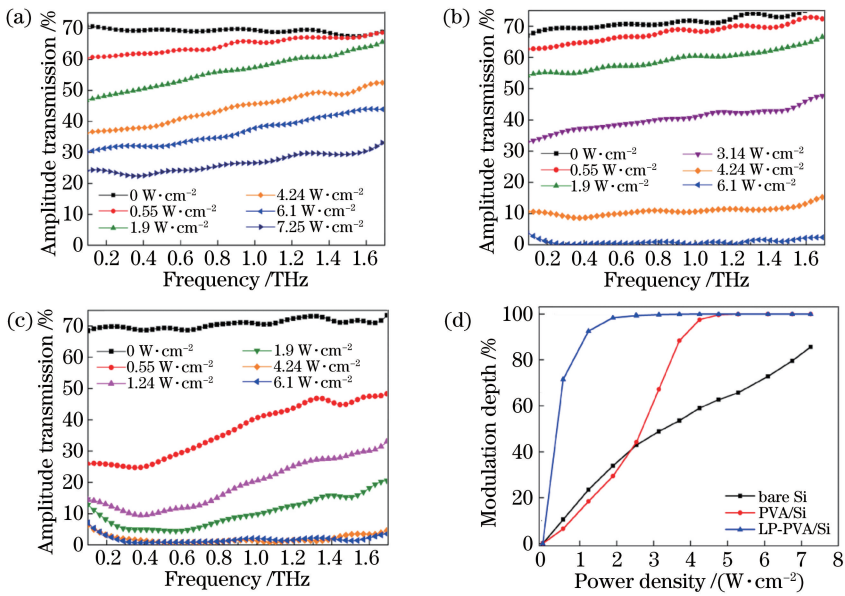


图 8 硅基 PVA 的太赫兹光调制特性^[33]。不同强度光激发作用下, (a) 纯硅样品, (b) 未经激光加热处理的 PVA/Si 及 (c) LP-PVA/Si 样品的太赫兹波透射光谱; (d) 纯硅样品、未经激光加热处理的 PVA/Si 样品和 LP-PVA/Si 样品的太赫兹波调制深度与抽运光功率密度的关系

Fig. 8 THz optical modulation characteristics of silicon-based PVA^[33]. THz wave transmission spectra of (a) bare Si, (b) PVA/Si without laser heating, and (c) LP-PVA/Si samples under photo-excitation at different intensities of pumping laser; (d) THz wave modulation depth as a function of power density of pumping laser from bare Si, PVA/Si without laser heating, and LP-PVA/Si samples

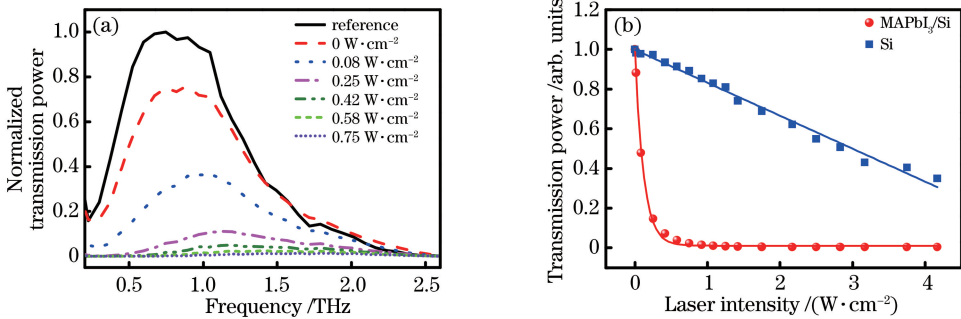


图 9 硅基 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 的太赫兹光调制特性^[37]。(a) 太赫兹波透射光谱随着激光功率密度的变化; (b) 太赫兹波透射强度随激光功率密度的变化

Fig. 9 THz optical modulation characteristics of silicon-based $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ ^[37]. (a) THz wave transmission spectrum versus laser power density; (b) THz wave transmission intensity versus laser power density

强度和透射强度均下降, 吸收增强。通过计算载流子浓度, 发现载流子浓度变化与调制效果之间呈正相关。最后探究器件的成像, 发现其与纯硅的成像分辨率相近, 具有良好的应用前景。

2016 年, Lee 等^[38] 利用一步法、二步法等制备不同的 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜, 系统地研究了硅基 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜太赫兹光调控器件。在该实验中, 利用 532 nm 外置激光在器件上产生光激发自由载流子, 实现太赫兹波的振幅调制, 在 1.5 W/cm² 的激光辐射下获得高达 68% 的调制深度。该实验

比较了三种制备薄膜的方法。1) 一步处理法 (CHP): 添加 N-环己基-2-吡咯烷酮到前驱液中。2) 氯苯处理方法 (CBdrp): 在旋涂过程中, 快速滴加氯苯于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜上。3) 两步加工法 (IFF): 第一步, 硅基底上旋涂 PbI_2 薄膜; 第二步, 硅基 PbI_2 薄膜上旋涂 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{I}$ 溶液, 形成硅基 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 器件。实验结果表明, 利用添加 N-环己基-2-吡咯烷酮的一步法制备的硅基 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太赫兹调制器具有更优的调制性能。

2016 年, Yan 等^[39] 利用太赫兹抽运探测技术研

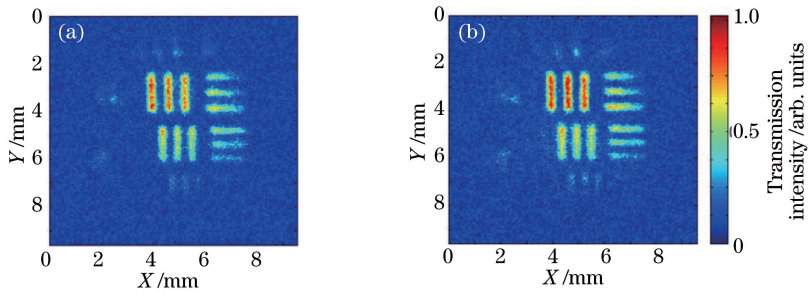


图 10 空间光调制图样^[37]。(a)纯硅太赫兹调制器的空间光调制图样;(b)硅基 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 太赫兹调制器的空间光调制图样
Fig. 10 Spatially optical modulation pattern^[37]. (a) Spatially optical modulation pattern based on bare-Si THz wave modulator; (b) spatially optical modulation pattern based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3/\text{Si}$ THz wave modulator

究了有机钙钛矿薄膜($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)的自由载流子动力学过程,其中 OPTP 表示太赫兹抽运探测。与抽运光子能量为 1.55 eV 的载流子动力学过程相比,光抽运探测太赫兹波信号出现超快的光电导衰减,实验结果表明有机钙钛矿薄膜中光载流子出现皮秒量级的复合速率,可以实现基于 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜太赫兹波超快光调制。此外,类德鲁德-史密斯瞬态太赫兹光电导光谱表明 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜中光生自由载流子在晶界处出现后向散射。

2017 年, Cong 等^[40]报道了基于有机无机杂化钙钛矿材料($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$)实现柔性光控太赫兹器件。在柔性超材料结构上制备一层薄的钙钛矿薄膜,并在 500 ps 的时间内实现 Fano 共振的超快全光开关。在极低的光激发能量下,超薄材料制备的柔性超材料器件显示了一种超灵敏的动态开关。此外,该研究将有机钙钛矿薄膜与金属周期结构相结合,光控作用下改变共振模式实现特征吸收光谱的峰位移动,如图 11 所示。

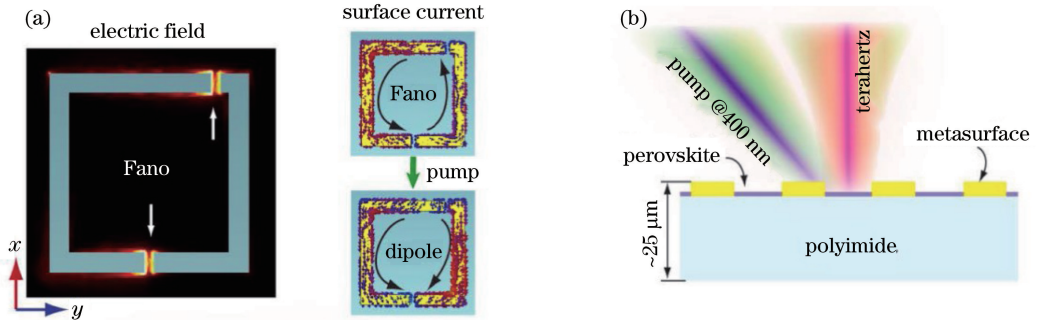


图 11 Fano 共振器件的超快调制^[40]。(a) Fano 共振结构的电场分布及表面电流分布分析;
(b) 超薄柔性超材料结构图和 OPTP 测量系统的示意图

Fig. 11 Ultrafast modulation of Fano resonators^[40]. (a) Analysis of electric field distribution and surface current distribution in Fano resonant structure; (b) structural diagram of ultrathin flexible metamaterial and schematic of OPTP measurement system

2018 年, Chanana 等^[41-42]利用金属周期结构与有机无机钙钛矿材料实现太赫兹调频超材料器件。因为 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 的吸收光谱不同,利用波长为 400 nm 及 800 nm 光的激发响应不同,通过设计制备金属微环结构,将 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 与 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 材料填入不同区域,实现不同波长激光作用下的超快太赫兹波调频器件。

的高效电控宽谱太赫兹波调制器。通过热蒸镀法和旋涂法,制作了以硅为基底的电控调制器。利用太赫兹时域光谱系统和太赫兹连续波系统研究样品在外激励光以及偏置电压控制下对太赫兹波的调制作用,如图 12 所示, V_g 表示加载在样品上的偏压。研究结果表明 MEH-PPV 在外激励光强为 0.3 W/cm^2 、电压为 3.8 V 时得到了超过 99% 的调制深度。

3 有机太赫兹波电调制器

2016 年, Zhong 等^[43]提出并使用聚[2-甲氧基-5-(2-乙基己氧基)-1,4-苯乙炔](MEH-PPV)作为太赫兹波调制器使用的薄膜材料,得到高调制因子

2016 年, Du 等^[44]设计制备了基于有机导电聚合物透明电极液晶器件的太赫兹波电调控器件。有机材料 poly(3,4-ethylenedioxythiophene):poly(4-styrenesulfonate) (PEDOT:PSS) 中掺杂二甲基亚

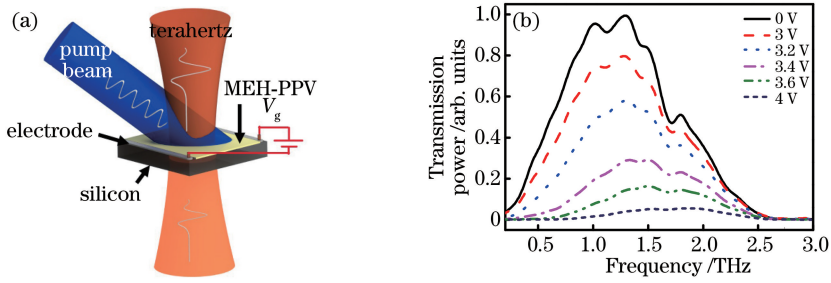


图 12 有机太赫兹电调制^[43]。(a)有机太赫兹电调制器器件结构图;(b)太赫兹波透射光谱随外置偏压的变化
Fig. 12 Organic THz electrical modulation^[43]. (a) Structure diagram of organic THz electrical modulation device;
(b) THz wave transmission spectrum versus external bias voltage

砷(DMSO)可以有效提高有机导电聚合物的电导率,其薄膜的太赫兹波透过率高达 90%。在电压 6.7 V 的作用下,1.17 THz 频率的太赫兹功能器件实现 129.4° 的相位移动。

2018 年, Wang 等^[45] 设计制备了基于有机导电聚合物 PEDOT:PSS 的太赫兹双向振幅调制器。在多层结构 MEH-PPV/PEDOT:PSS:DMSO/Si/PEDOT:PSS:DMSO 中,用功率为 0.5 W/cm² 的外部激励光和 -0.6~0.5 V 的外加偏压,达到了

-54%~60% 的调制深度。该实验获得的不同光激发作用下不同结构的电调制太赫兹波的透射强度如图 13 所示,其中 I_{pump} 表示激发光光强。分别从太赫兹和载流子衰减的角度测量样品的最高调制速率,发现当外加偏压频率为 15 kHz 左右时,被调制的太赫兹信号与噪声等级相近。通过光电导衰减法测得的样品响应时间约为 80 μ s。最后利用太赫兹波,通过 ASCII 编码的方式实现传输 CNU 的数字信息。

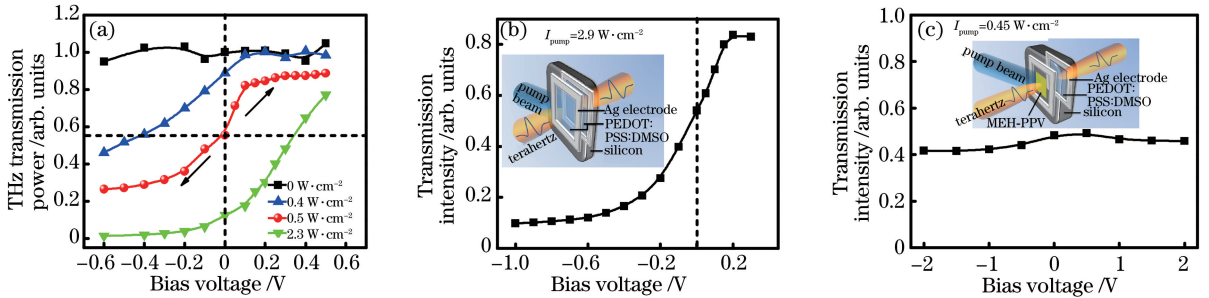


图 13 不同光激发作用下不同结构的电调制太赫兹波的透射强度^[45]。(a) MEH-PPV/PEDOT:PSS:DMSO/Si/PEDOT:PSS:DMSO 结构;(b) PEDOT:PSS:DMSO/Si/PEDOT:PSS:DMSO 结构;(c) MEH-PPV/Si/PEDOT:PSS:DMSO 结构
Fig. 13 Transmitted intensity of electrically modulated THz waves with different structures under different photoexcitation^[45]. (a) Structure of MEH-PPV/PEDOT:PSS:DMSO/Si/PEDOT:PSS:DMSO; (b) structure of PEDOT:PSS:DMSO/Si/PEDOT:PSS:DMSO; (c) structure of MEH-PPV/Si/PEDOT:PSS:DMSO

4 结束语

主要介绍了在太赫兹波动态调制器件中有机光电材料的应用及调制机理,分析了不同有机太赫兹动态调制的方法,包括光调制及电调制。当然,有机光电材料的应用不仅仅局限在对太赫兹波的幅度调制上,利用其优良的光电特性,石墨烯也可以应用于其他的调制器件,包括太赫兹波可调制吸收体、可调制滤波器等。尽管有机光电材料在太赫兹波动态调制器件上有着非常广阔的应用前景,但是仍存在许多没有解决的问题,例如:1)有机材料的载流子迁移率普遍较低,载流子复合速率较低,这在一定程度上

限制了有机太赫兹调制器件的调制速率;2)有机材料的热稳定性较差,器件寿命受到一定限制。可见,要想将有机光电材料调制器件应用到实际中,还有很长的一段路要走,为了实现这一目的,有必要在这一新兴的领域中开展更加广泛和深入的研究。

参 考 文 献

[1] Lee Y S. Principles of terahertz science and technology[M]. Heidelberg: Springer, 2009: 1-56.
[2] Saeedkia D. Handbook of terahertz technology for imaging, sensing and communications [M]. Cambridge: Woodhead Publishing, 2013.
[3] Federici J, Moeller L. Review of terahertz and

- subterahertz wireless communications[J]. *Journal of Applied Physics*, 2010, 107(11): 111101.
- [4] Song H J, Nagatsuma T. Present and future of terahertz communications[J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2011, 1(1): 256-263.
- [5] Kleine-Ostmann T, Nagatsuma T. A review on terahertz communications research [J]. *Journal of Infrared, Millimeter, and Terahertz Waves*, 2011, 32(2): 143-171.
- [6] Libon I H, Baumgärtner S, Hempel M, *et al.* An optically controllable terahertz filter [J]. *Applied Physics Letters*, 2000, 76(20): 2821-2823.
- [7] Tan Z Y, Chen Z, Cao J C, *et al.* Wireless terahertz light transmission based on digitally-modulated terahertz quantum-cascade laser[J]. *Chinese Optics Letters*, 2013, 11(3): 031403.
- [8] Suzuki S, Asada M, Teranishi A, *et al.* Fundamental oscillation of resonant tunneling diodes above 1 THz at room temperature [J]. *Applied Physics Letters*, 2010, 97(24): 242102.
- [9] Ishigaki K, Shiraiishi M, Suzuki S, *et al.* Direct intensity modulation and wireless data transmission characteristics of terahertz-oscillating resonant tunnelling diodes[J]. *Electronics Letters*, 2012, 48(10): 582-583.
- [10] Gu J Q, Singh R, Liu X J, *et al.* Active control of electromagnetically induced transparency analogue in terahertz metamaterials[J]. *Nature Communications*, 2012, 3: 1151.
- [11] Suzuki D, Oda S, Kawano Y. GaAs/AlGaAs field-effect transistor for tunable terahertz detection and spectroscopy with built-in signal modulation [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 102(12): 122102.
- [12] Goldflam M D, Driscoll T, Chapler B, *et al.* Reconfigurable gradient index using VO₂ memory metamaterials[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(4): 044103.
- [13] Jonsson P, Ilkov M, Manolescu A, *et al.* Tunability of the terahertz space-charge modulation in a vacuum microdiode[J]. *Physics of Plasmas*, 2013, 20(2): 023107.
- [14] Weis P, Garcia-Pomar J L, Höh M, *et al.* Spectrally wide-band terahertz wave modulator based on optically tuned graphene [J]. *ACS Nano*, 2012, 6(10): 9118-9124.
- [15] Degl'Innocenti R, Jessop D S, Shah Y D, *et al.* Low-bias terahertz amplitude modulator based on split-ring resonators and graphene [J]. *ACS Nano*, 2014, 8(3): 2548-2554.
- [16] Wen Q Y, Tian W, Mao Q, *et al.* Graphene based all-optical spatial terahertz modulator [J]. *Scientific Reports*, 2015, 4: 7409.
- [17] McGehee M D, Heeger A J. Semiconducting (conjugated) polymers as materials for solid-state lasers[J]. *Advanced Materials*, 2000, 12(22): 1655-1668.
- [18] Keun Yoo H, Kang C, Yoon Y, *et al.* Organic conjugated material-based broadband terahertz wave modulators[J]. *Applied Physics Letters*, 2011, 99(6): 061108.
- [19] Keun Yoo H, Lee S G, Kang C, *et al.* Terahertz modulation on angle-dependent photoexcitation in organic-inorganic hybrid structures [J]. *Applied Physics Letters*, 2013, 103(15): 151116.
- [20] Keun Yoo H, Yoon Y, Lee K, *et al.* Highly efficient terahertz wave modulators by photoexcitation of organics/silicon bilayers [J]. *Applied Physics Letters*, 2014, 105(1): 011115.
- [21] Matsui T, Takagi R, Takano K, *et al.* Mechanism of optical terahertz-transmission modulation in an organic/inorganic semiconductor interface and its application to active metamaterials [J]. *Optics Letters*, 2013, 38(22): 4632-4635.
- [22] He T, Zhang B, Shen J L, *et al.* High-efficiency THz modulator based on phthalocyanine-compound organic films[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 106(5): 053303.
- [23] Zhang B, He T, Shen J L, *et al.* Conjugated polymer-based broadband terahertz wave modulator [J]. *Optics Letters*, 2014, 39(21): 6110-6113.
- [24] Calvete M, Yang G Y, Hanack M. Porphyrins and phthalocyanines as materials for optical limiting [J]. *Synthetic Metals*, 2004, 141(3): 231-243.
- [25] Zhuang T J, Su Z S, Liu Y D, *et al.* Improvement of both efficiency and working lifetime in organic photovoltaic devices by using bathophenanthroline/tin (IV) phthalocyanine dichloride as bilayer exciton blocking layers[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 100(24): 243902.
- [26] Torre G D, Bottari G, Hahn U, *et al.* Functional phthalocyanine molecular materials[M]. Heidelberg: Springer, 2010.
- [27] Coakley K M, McGehee M D. Conjugated polymer photovoltaic cells[J]. *Chemistry of Materials*, 2004, 16(23): 4533-4542.
- [28] Su W P, Schrieffer J R, Heeger A J. Solitons in polyacetylene[J]. *Physical Review Letters*, 1979, 42(25): 1698-1701.
- [29] Tessler N, Denton G J, Friend R H. Lasing from conjugated-polymer microcavities[J]. *Nature*, 1996, 382(6593): 695-697.

- [30] He T, Zhang B, Wang G C, *et al.* High efficiency THz-wave modulators based on conjugated polymer-based organic films [J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(7): 075111.
- [31] Yang Z, Aravazhi S, Schneider A, *et al.* Synthesis and crystal growth of stilbazolium derivatives for second-order nonlinear optics [J]. *Advanced Functional Materials*, 2005, 15(7): 1072-1076.
- [32] Li J S, Li S H, Zhang L. Terahertz modulator using 4-N, N-dimethylamino-4'-N'-methyl-stilbazolium tosylate (DAST)/Si hybrid structure [J]. *IEEE Photonics Journal*, 2018, 10(2): 5900306.
- [33] Liu W M, Fan F, Xu S T, *et al.* Terahertz wave modulation enhanced by laser processed PVA film on Si substrate[J]. *Scientific Reports*, 2018, 8: 8304.
- [34] Ponseca C S, Savenije T J, Abdellah M, *et al.* Organometal halide perovskite solar cell materials rationalized: ultrafast charge generation, high and microsecond-long balanced mobilities, and slow recombination[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(14): 5189-5192.
- [35] Wehrenfennig C, Liu M Z, Snaith H J, *et al.* Charge-carrier dynamics in vapour-deposited films of the organolead halide perovskite $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_{3-x}\text{Cl}_x$ [J]. *Energy & Environmental Science*, 2014, 7(7): 2269-2275.
- [36] Wehrenfennig C, Eperon G E, Johnston M B, *et al.* High charge carrier mobilities and lifetimes in organolead trihalide perovskites [J]. *Advanced Materials*, 2014, 26(10): 1584-1589.
- [37] Zhang B, Lü L, He T, *et al.* Active terahertz device based on optically controlled organometal halide perovskite[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(9): 093301.
- [38] Lee K S, Kang R, Son B, *et al.* All-optical THz wave switching based on $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskites [J]. *Scientific Reports*, 2016, 6: 37912.
- [39] Yan H J, An B L, Fan Z F, *et al.* Ultrafast terahertz probe of photoexcited free charge carriers in organometal $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ perovskite thin film [J]. *Applied Physics A*, 2016, 122(4): 414.
- [40] Cong L Q, Srivastava Y K, Solanki A, *et al.* Perovskite as a platform for active flexible metaphotonic devices [J]. *ACS Photonics*, 2017, 4(7): 1595-1601.
- [41] Chanana A, Zhai Y X, Baniya S, *et al.* Colour selective control of terahertz radiation using two-dimensional hybrid organic inorganic lead-trihalide perovskites[J]. *Nature Communications*, 2017, 8: 1328.
- [42] Chanana A, Liu X J, Zhang C, *et al.* Ultrafast frequency-agile terahertz devices using methylammonium lead halide perovskites[J]. *Science Advances*, 2018, 4(5): eaar7353.
- [43] Zhong L, Zhang B, He T, *et al.* Conjugated polymer based active electric-controlled terahertz device[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 108(10): 103301.
- [44] Du Y, Tian H, Cui X, *et al.* Electrically tunable liquid crystal terahertz phase shifter driven by transparent polymer electrodes [J]. *Journal of Materials Chemistry C*, 2016, 4(19): 4138-4142.
- [45] Wang W, Ji H Y, Liu D D, *et al.* Active bidirectional electrically-controlled terahertz device based on dimethyl sulfoxide-doped PEDOT:PSS[J]. *Optics Express*, 2018, 26(20): 25849-25857.