

ペロブスカイト半導体を用いた太陽光励起レーザーの開発 Development of solar-pumped lasers by use of perovskite semiconductors

電気電子情報通信工学専攻 田中 健太郎
19N5100023D Kentaro Tanaka

1. 理論的背景・目的

近年、発展途上国の経済成長により、石油エネルギー資源の需要が世界的に高まっている中、一方で石油資源の消費によって二酸化炭素やメタンなどの温暖効果ガスが生成され続けており、温室効果ガスによる地球温暖化が懸念されている。今後、石油エネルギーの依存から脱却するため、新規のエネルギー源を開発する必要がある。

新エネルギーの候補として、太陽光、風力、地熱といった自然エネルギーの利用が検討されている。中でも太陽光は、太陽が存在する限り生み出されるため、そのエネルギー量は膨大である。太陽光発電には、光エネルギーを電力に変換する太陽電池が利用されている。従来、太陽電池にはシリコンを用いたものが知られているが、近年、シリコンよりもさらなるエネルギー変換効率の向上が期待されているペロブスカイト半導体を用いた太陽電池[1]が注目されている。

ペロブスカイト太陽電池は、2009年に報告された色素増感型太陽電池を発端とする[2]。当時のエネルギー変換効率は3.8%であったが、その後ペロブスカイト太陽電池の研究開発が急速に進行し、近年では変換効率が23.3%を記録し[3]、従来のシリコンを用いた太陽電池に匹敵するまでになっている。

我々はペロブスカイト半導体の光吸収の性質の高さに注目し、光吸収が強いなら光を発振させる性質も強いと考えた。そこで、エネルギー変換効率を従来の太陽電池よりも向上させる方法として、太陽光をレーザー光に一旦変換し、太陽光から変換されたレーザー光を光起電力素子に照射させることで、太陽光を高効率で電力に変換する方法を考案した。

この方法における太陽光をレーザー光へ変換する手段として、ペロブスカイト半導体を用いた太陽光励起レーザーを開発することを本研究の目的とする。

2. ペロブスカイト半導体

ペロブスカイト半導体とは、Fig.1のようなペロブスカイト構造を取った半導体のことである。

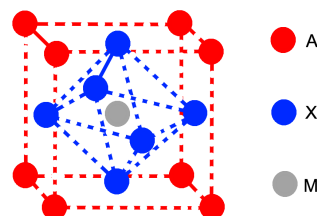


Fig.1 ペロブスカイト構造

ここでAは有機物から成る陽イオン、Mは2価の金属陽イオン、Xはハロゲン化物陰イオンを指している。Mを中心に置いたXの8面体が規則的に配置されており、その間をAが埋めるような構造となっている。メチルアンモニウム陽イオン(CH₃NH₃⁺)などを用いると、8面体が隣り合う8面体と全ての頂点で共有され、三次元的に広がった結晶構造を有することが知られている。この場合、化学組成はAMX₃と表記される。

本研究では、ハロゲンとしてヨウ素(I)，2価金属として鉛(Pb₂)、有機物の陽イオンとしてメチルアンモニウム陽イオン(CH₃NH₃⁺)とするヨウ化鉛ペロブスカイト薄膜(CH₃NH₃PbI₃)を用いて行なう。

CH₃NH₃PbI₃のバンドギャップエネルギーは1.6 eV、吸収端波長は約775 nmである。エネルギーと波長は、以下の式(1)より変換できる。ただし、Eの単位はeV、λの単位はμmである。

$$E = \frac{1240}{\lambda} \quad (1)$$

従って、吸収端波長である775 nm以下の波長を持つ光はCH₃NH₃PbI₃薄膜に吸収され、775 nm以上の波長を持つ光は透過する。

3. 太陽光励起レーザー

3.1 誘導放出

ある振動数νを持ちE₂ - E₁に相当するエネルギーを持つ光子が入射することを考える。入射する光子1個のエネルギーは以下の式で表される。

$$E_2 - E_1 = h\nu \quad (2)$$

ただし、hはプランク定数(h = 6.63×10⁻³⁴ Js)で

ある. Fig.2 に誘導放出の模式図を示す. 誘導放出とは, $E_2 - E_1$ 分のエネルギーを持つ光子が入射することによって下準位にある原子が上準位へ誘起され, その後下準位へ遷移すると同時に, 入射した光子と同じエネルギー, 同じ振動数と位相を持つ光子が同じ方向に1個放出される現象のことである. 放出された光子は入射した光子とコヒーレントであり, 結果として光子が1つ増えた状態となる. この2個の光子が, 別の原子に対してさらに誘導放出を発生させ, 光子が4個, 8個とねずみ算式的に増えることで, 光の増幅へと繋がる.

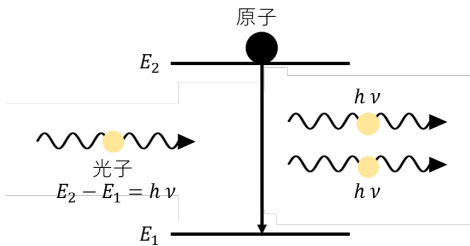


Fig.2 誘導放出の模式図

3.2 太陽光励起レーザーの動作原理

レーザーを発振させるためには, 誘導放出の他にレーザー媒質と光共振器内での光の増幅が必要となる.

Fig.3 に太陽光励起レーザー装置を簡単に示す.

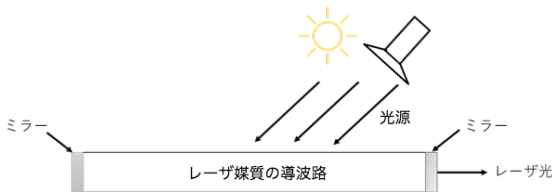


Fig.3 太陽光励起レーザー装置

本研究では, 励起光として太陽光, レーザ媒質としてペロブスカイト半導体を用いる. 導波路に励起光を照射させると, レーザ媒質内で誘導放出を起こし, 誘導放出によって光子が放出される. このとき, 導波路の周囲をレーザー媒質よりも屈折率の低い状態にすることで, 光子が導波路内で全反射を繰り返し, 任意の反射率を持つミラー間を往復する. ミラーで反射されずに透過した光子の束が, レーザとなって発振される. しかし, 発振されず導波路内に留まる光子数の減少, 及びミラー間を往復する際の導波路内の内部損失に対して, 誘導放出によって得られる利得が上回らな

ければならない. 内部損失は, 主にレーザー媒質と外部との全反射, 及びレーザー媒質の結晶の粒界によって光が吸収, 散乱することで生じる.

Fig.4 に導波路型光共振器内の利得と損失の関係図を示す.

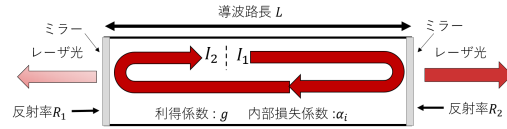


Fig.4 導波路型光共振器内の利得と損失

導波路内のある地点での光強度を I_1 , そこから1往復した時の光強度を I_2 , 各ミラーの反射率をそれぞれ R_1, R_2 , 利得係数を g , 内部損失係数を α_i , 導波路長を L とすると, 光の増幅は以下の式で表される.

$$I_2 = R_1 R_2 I_1 \exp 2(g - \alpha_i)L \geq I_1 \quad (3)$$

式(2.2)を利得係数 g について解くと,

$$g \geq \frac{1}{2L} \ln \left(\frac{1}{R_1 R_2} \right) + \alpha_i \quad (4)$$

ただし, 式(4)の左辺と右辺が等しい時の利得係数を閾値利得と言う. g の方が大きくなるためには, L, R_1, R_2 を大きくし, α_i を小さくする必要がある. 係数の中で, α_i は損失に直接加算されるため, 特に重要であると言える. 閾値利得よりも大きな利得係数が得られる時, 利得が損失を上回り, レーザ発振する条件を満たすこととなる.

本研究では, まず導波路損失を測定することで, 内部損失を見積もる. 導波路の片方の端面に, レーザ媒質に吸収されない波長のテスト用レーザーを入射させる. もう片方の端面からテスト用レーザーが出てきた時に, 入射直前のテスト用レーザーの出力と出てきた時のテスト用レーザーの出力の差を記録する. 様々な導波路長において同様の実験を行い, 比較することで単位長さ当たりの導波路損失を計算できる. 以上から, 利得が損失を上回るような最適な導波路長を求める. 上記のプロセスで実験を行うことで, ペロブスカイト半導体を用いた導波路を持つ太陽光励起レーザーのデバイ

ス作製を目指す。

4. 薄膜作製方法

4.1 二元共蒸着法

二元共蒸着法とは、ヨウ化鉛(PbI_2)とメチルアミンヨウ化水素酸塩($\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HI}$)を同時に蒸着することで層状のペロブスカイト薄膜を作製する方法である。作製過程をコンピュータで制御できるため、精密な薄膜を作製できることが特徴である。蒸着装置の模式図を Fig.5 に示す。

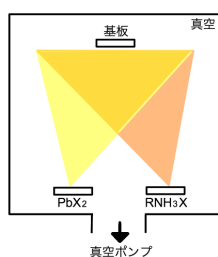


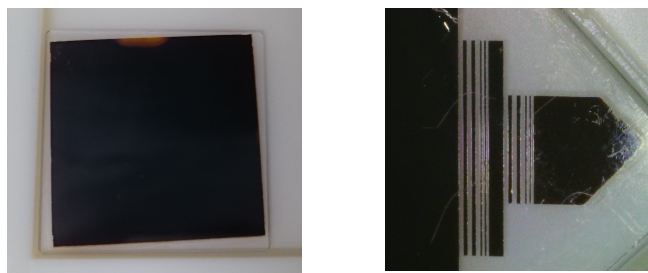
Fig.5 蒸着装置の模式図

装置の下側には PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HI}$ をそれぞれ入れるセルがあり、成長室と呼ばれる装置の上側には基板を乗せるステージがある。装置内が真空になった状態で、セルを密閉したまま設定した温度になるまで加熱させる。

温度が一定になったことを確認し、セルと成長室を隔てるシャッターを開放すると、試料が成長室の基板に飛ぶことで蒸着が開始される。

蒸着中は真空中で PbI_2 と $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HI}$ が反応し、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ を形成しているのではなく、一旦 PbI_2 が基板に付着し、そこに $\text{CH}_3\text{NH}_2\cdot\text{HI}$ が反応することで形成される。

作製した薄膜を Fig.7 (a), (b) に示す。(a) は作製直後の様子を示し、その後、波長 532nm のピコ秒レーザーを用いて導波路加工を施したものを(b)に示す。



(a) 作製直後 (b)加工直後

Fig.7 二元共蒸着法によって作製した薄膜

4.2 スピンコート法

スピンコート法とは、スピンコータという回転台に置いた基板の上に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液を少量垂らし、回転台を回した時に生じる遠心力を利用して薄膜を作製する方法である。二元共蒸着法よりも装置が簡便で、作製時間も短時間で済むという特徴がある。本実験では、1.23 mol/L の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液を用意した。また、溶媒として γ -ブチラクトンを用いた。

スピンコータの回転数や溶媒の量を変えて何枚か作製した。作製した薄膜を Fig.8 に示す。

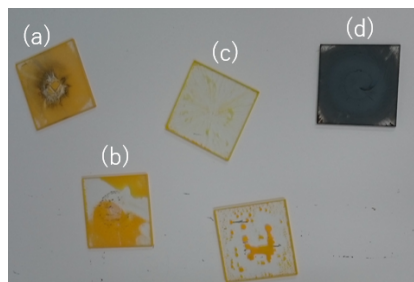
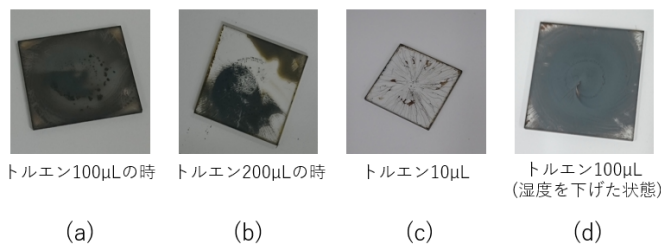


Fig.8 スピンコート法での作製結果

作製直後の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜は、黒色をしていたが、10 分も持たずに分解してしまい、 PbI_2 由来の黄色に変色した。

5. 基板の溝加工

薄膜導波路の作製に際して、薄膜を積む基板に対しても工夫を加えた。

1 つ目に使用する基板の種類にサファイア基板を増やした。サファイア基板はガラス基板よりも熱伝導性が高く、熱によるレーザー媒質の劣化を抑える利点がある。

2 つ目に基板そのものに対して加工を行った。Fig.9 に基板に施した溝の設計図を示す。

続けた. 3回測定を行い, 結果を Table.1 に示す.

Table.1 ビーム径測定の結果

	横のビーム径 [μm]	縦のビーム径[μm]
1回目	3.62	5.92
2回目	3.70	5.60
3回目	3.28	6.04
平均値	3.53	5.85
理論値	1.53	4.62

Table.1 の平均値より, 横と縦のビーム径はそれぞれ $3.53\ \mu\text{m}$ と $5.85\ \mu\text{m}$ と求めた. 理論値よりも横は約 $2\ \mu\text{m}$, 縦は $1.23\ \mu\text{m}$ 程度は大きくなった. しかし, 実測値として上記のビーム径まで絞られていれば, 導波路損失測定を十分に行えると判断した.

総括

ペロブスカイトを用いた太陽光励起レーザを作製するために, 導波路損失の測定を行うための準備を行った. また, 二元共蒸着法やスピコート法といった, 薄膜のいくつかの作製方法を検討した. 結論として, 導波路へ入射させるテスト用レーザのビーム径を横 $3.53\ \mu\text{m}$ と縦 $5.85\ \mu\text{m}$ に絞ることに成功した.

今後の課題としては, $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 溶液を基板に挟んだ状態で長時間熱するなど, 別の薄膜作製方法を検証する. また, スピコート法における湿気の影響を除去するなど, 今までに行った作製方法を改良する. 導波路損失の測定の準備が整ったため, Fig.7 の導波路を用いて導波路損失の測定を試みる.

謝辞

本研究に取り組むにあたり, 庄司一郎教授より懇切丁寧なご指導と多大なる助言を頂いたことを心より感謝いたします. また, 様々な場面でご協力いただきました庄司研究室の皆さまにも感謝申し上げます.

参考文献

- [1] 金光義彦: 応用物理 **86**, 680(2017)
- [2] A. Kojima, K. Teshima, Y. Shirai, T. Miyasaka: J. Am. Chem. Soc. **131**, 6050(2009)
- [3] Q. Jiang, Y. Zhao, X. Zhang, X. Yang, Y. Chen, Z. Chu, Q. Ye, X. Li, Z. Yin, J. You: Nature Photonics **13**, 460(2019)

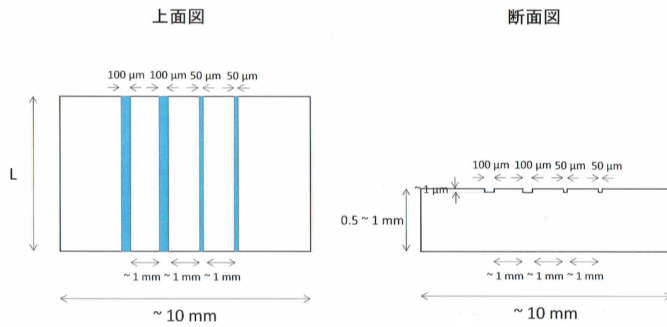


Fig.9 溝加工の設計図

基板にリアクティブイオンエッチングという微細加工技術によって, 幅 $50\ \mu\text{m}$ 及び $100\ \mu\text{m}$, 深さ $1\ \mu\text{m}$ の導波路を計 4 本掘った. また, 以上の導波路を長さ $5\ \text{mm}$, $10\ \text{mm}$, $15\ \text{mm}$, $20\ \text{mm}$ の 4 種類用意した. 溝加工を施すことにより, Fig.7 のように導波路の端面と基板の端面との間に隙間が生じる状態を防ぐことができ, 導波路損失の測定におけるテスト用レーザの入射がスムーズに行うことが可能となると期待される.

6. 導波路損失の測定系の構築

導波路損失の測定に先立ち, ピンホールを用いて導波路へ入射させるレーザのビーム径を調べた. Fig.10 に測定系を示す.

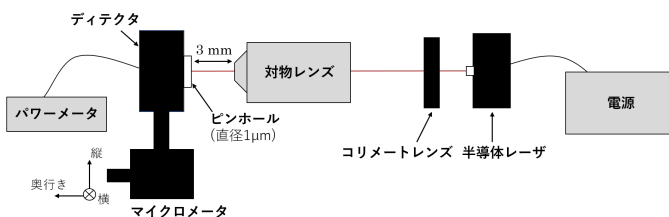


Fig.10 ビーム径測定のための測定系

ピンホールを少しずつ動かしながら, 通り抜けたビームの出力を測定することで得られたビームプロファイルから式(5)を用いてビーム径を算出することができる.

$$I(x) = I_0 \exp\left[-\frac{2(x-x_0)^2}{w_0^2}\right] \quad (5)$$

ここで, I_0 は最大出力値, x_0 は最大出力時の位置, w_0 はビーム半径である. また, x は変数である. 奥行き方向, 縦方向, 横方向の順にピンホールを動かしながら測定を繰り返し, 出力が最も高くなるまで