

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 加藤 里咲

20N5100013H Risa Kato

1. 理論的背景・目的

現在、化石燃料によるエネルギー生成により温室効果ガスの増加が進行し、地球温暖化が問題になっている。近年では、化石燃料によるエネルギーから再生可能エネルギーへの移行が進められている。その中でもクリーン且つ莫大なエネルギー量をもつ太陽光が特に注目されており、既に太陽光エネルギーを吸収して電力に変換する太陽電池が開発製品化されている[1]。

太陽電池の材料としては、従来はシリコンを用いるのが一般的であったが[1]、近年では更なるエネルギー変換効率の向上が期待されるペロブスカイト半導体が注目されている。ペロブスカイト半導体を用いた太陽電池のエネルギー変換効率は、2020年時点では25.5%と、従来のシリコンを用いた太陽電池に匹敵しており、更なる変換効率の向上が期待されている。また、シリコンに比べて、製造コストが低く、1 μm 以下の厚さでも太陽光を吸収できるため、吸収効率が高いといった良い点が挙げられる。

本研究では、ペロブスカイト半導体の光吸収が高い性質を用いれば、発振する光を強くでき、太陽電池よりもエネルギー変換効率を高くできるのではないかと考えた。そこで、太陽光を一旦レーザー光に変換し、このレーザー光を光起電力素子に照射して、高効率のまま電力に変換する方法を用いたデバイスである太陽光励起レーザーを検討している。

そこで、本研究の目的は、小型かつ太陽光を高効率にレーザー光に変換することの出来るペロブスカイト半導体を含む導波路を備えた太陽光励起レーザー装置を開発することである。

2. 太陽光励起レーザー

2.1 誘導放出

原子系は離散エネルギー状態でのみ存在できる。あるエネルギー準位から他のエネルギー準位への移動は、光子の放出または吸収が伴っている。放出または

吸収された光の波長は式(2.1)によって与えられる。

$$E_2 - E_1 = hv_{21} \quad (2.1)$$

ここで、 E_2 と E_1 は互いに異なるエネルギー準位、 v_{21} は周波数、 h はプランク定数 ($h=6.63 \times 10^{-34}$ Js) である。図 2.1 に誘導放出に関する模式図を示す。誘導放出とは、エネルギー hv_{21} を持った光子が外部から原子に入射することによって、励起状態にある原子が上準位 E_2 から下準位 E_1 へ遷移する際に、入射した光子と同じ位相、周波数、方向を持つ光子が放出される現象のことである。その結果、エネルギー hv_{21} を持った光子は2つに増加したことになる。

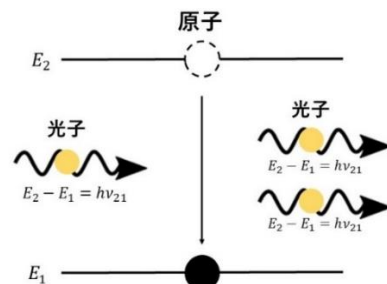


図 2.1 誘導放出の模式図

2.2 太陽光励起レーザー

本研究では、励起光として太陽光、レーザー媒質としてペロブスカイト半導体を用いる。図 2.2 に太陽光励起レーザー装置の簡略図を示す。太陽光がペロブスカイト結晶に当たることで、導波路内で誘導放出が起こる。導波路の周囲をレーザー媒質よりも低い屈折率にすることで、光が導波路内で全反射を繰り返す。適切な反射率をもつミラー間を往復する。ミラーで反射されず透過した光の束がレーザーとして発振される仕組みである。

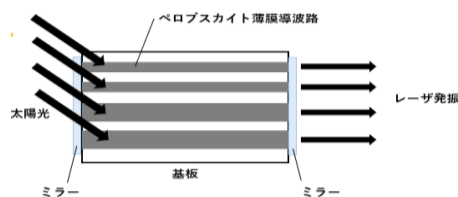


図 2.2 太陽光励起レーザー装置

ここで、問題点として、導波路内に留まる光子の減少とミラー間を往復する際に発生する導波路内の内部損失より誘導放出が上回らなければならないことが挙げられる。内部損失の主な原因は、レーザ媒質と外部との全反射やレーザ媒質の結晶の境界部分による光吸収、散乱である。

図 2.3 に導波路型光共振器内の利得と損失の関係図を示す。ここで、 γ_{e1} と γ_{e2} はミラーの反射率である。導波路の左端で強度 I_i の光が右方向に進むと考える。この光は増幅された後、ミラーで一部反射されて再び導波路内に戻る。さらに、増幅と反射を繰り返して、初期位置に戻り、その時の光強度を I とすると、式 (2.3) のように表される。

$$I = I_i \exp(2GL) \cdot (1-\alpha) \cdot \gamma_{e1} \cdot \gamma_{e2} \quad (2.3)$$

ここで、 α はミラーや導波路内の散乱や吸収による光の一往復あたりの損失率である。

レーザ発振するためには、 $I > I_i$ を満たせばよいので、次の式が成り立つ。[2]

$$\exp(2GL) \cdot (1-\alpha) \cdot \gamma_{e1} \cdot \gamma_{e2} > 1 \quad (2.4)$$

式(2.4)を利得係数 G について解くと、

$$G \geq \frac{1}{2L(1-\alpha)} \ln \left(\frac{1}{\gamma_{e1} \cdot \gamma_{e2}} \right) \quad (2.5)$$

ただし、式(2.5)の左辺と右辺が等しい時の利得係数を閾値利得と言う。閾値利得よりも大きな利得係数が得られた場合、利得が損失を上回り、レーザ発振する条件を満たす。

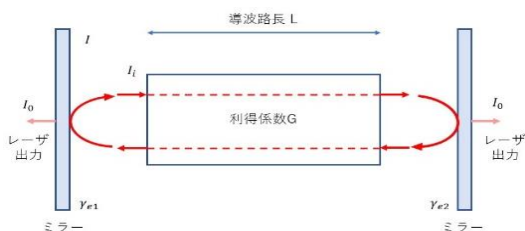


図 2.3 レーザ発振器の構成

本研究では、導波路損失測定を複数の導波路長を用いて行うことで、導波路内の内部損失を見積もる。導波路の片方の端面にペロブスカイト半導体に吸収されない波長をもつテスト用レーザを入射させて、もう片方の端面から出てきたレーザの出力をディテクタによって測定して、導波路損失を計算する。この過程を複数の導波路長を用いて行うことで、単位長さ当たりの導波路損失を算出できる。次に、ペロブスカイト半導体に吸収される波長をもつ緑色のレーザ光を導

波路に対して上から照射させ、誘導放出が起きることを確認し、利得係数を見積もる。以上の 2 つの結果を用いて、利得係数が損失を上回るような最適な導波路長を導き出す。

3. ペロブスカイト半導体の基礎物性

ペロブスカイト半導体は、図 3.1 のような結晶構造を持つ半導体である。中心にある 2 価の金属陽イオン M^{2+} の周りにハロゲン化物陰イオン X^- が 6 配位した 8 面体が規則的に配列しており、その隙間に 1 価陽イオン RNH_3^+ が入り込んだ構造になっている。陽イオンにメチルアンモニウム陽イオン ($CH_3NH_3^+$) などを用いると、8 面体とその隣の 8 面体と全ての頂点を共有し、ペロブスカイト結晶格子が 3 次元的に広がった結晶構造を形成する。本研究では、ハロゲンをヨウ素 (I)、2 価金属を鉛 (Pb)、有機アミンをメチルアンモニウム陽イオン ($CH_3NH_3^+$) とするヨウ化鉛ペロブスカイト薄膜 ($CH_3NH_3PbI_3$) を用いる。その他の特性は、 $CH_3NH_3PbI_3$ の吸収端波長は約 770~790nm のため、バンドギャップは 1.57eV~1.6eV となる。又、 $CH_3NH_3PbI_3$ は水分により劣化しやすい性質を持っており、水分と反応すると $CH_3NH_3PbI_3$ の黒色から PbI_2 由来の黄色へと変色していく。

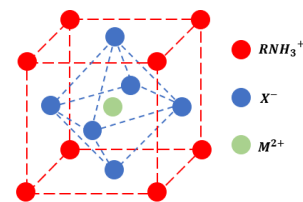


図 3.1 ペロブスカイト型物質の結晶構造

4. 昨年度の研究成果

4.1 導波路の加工

基板に加工した導波路にペロブスカイト薄膜を埋めていき、装置を完成させていく。今後は、1mm 厚のサファイア基板に加工された $1\mu\text{m}$ 厚の導波路に $CH_3NH_3PbI_3$ 薄膜が作製された基板を用いて測定を行う予定である。サファイア基板の理由は、ガラス基板よりも屈折率が大きい方が良く、熱伝導率は、常温において高いからである。 $1\mu\text{m}$ 厚の理由は、 $CH_3NH_3PbI_3$ の吸収係数が約 10^4cm^{-1} であり、吸収長が $1\mu\text{m}$ となるためである。設計図を図 4.1 に示す。リアクティブイオンエッチングという微細加工技術を用いて、 $L=5\text{mm}, 10\text{mm}, 15\text{mm}, 20\text{mm}$ 、幅は $50\mu\text{m}$

と 100 μm の 2 種類を 2 本ずつ用意した。

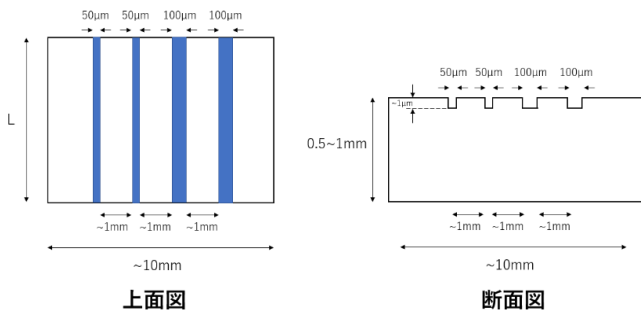


図 4.1 導波路加工した基板の設計図

4.2 薄膜作製方法の検討

スピコート法を行った。CH₃NH₃PbI₃ 前駆体を基板に垂らし、スピコータを 1000rpm で 10 秒間回転させ、その後は 5000rpm で 40 秒回転させる。その瞬間に貧溶媒を基板に垂らして、CH₃NH₃PbI₃ 析出させ、基板をホットプレートで焼いた。トルエンの量を変えて作製した薄膜の写真を図 4.2 に示す。その結果、(d)の湿度を下げた状態で、トルエン 100 μL の時に薄膜が透けていなかったため、しっかり積めていることが確認できたが、作製した CH₃NH₃PbI₃ は 10 分も持たずに分解してしまい黄色に変色してしまった。

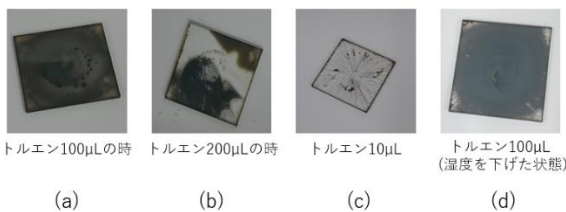


図 4.2 スピコート法による薄膜作製結果

4.3 ビーム径の測定

深さ 1 μm の導波路に波長 790nm の半導体レーザーのビームを通すことが出来るようにする必要がある。そのため、光学系を用いてレーザーのビーム径を 1 μm に絞り、実際に対物レンズを通った後のビーム径がどのくらいまで絞られているかを直径 1 μm のピンホールを用いて確かめた。図 4.4 に測定系を示す。

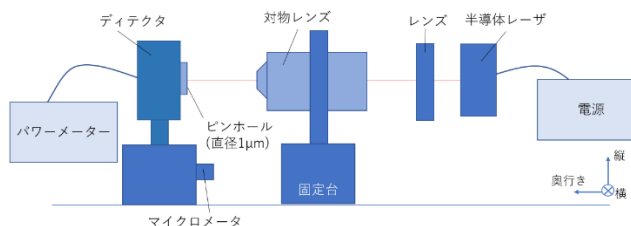


図 4.3 測定系

横のビーム径が約 3.53 μm 、縦のビーム径が約 5.85 μm となった。縦のビーム径は導波路幅より十分小さく、又、横のビーム径は導波路の深さ 1 μm より少しはみ出てしまうが、十分導波路損失を測定できる大きさになった。

5. スピコート法を用いた薄膜作製の検討[3]

スピコート法を用いて条件を変えて、複数検討を行った。まず、1.3mol/L の CH₃NH₃PbI₃ 前駆体を 1000~2000rpm 程度で最大 30 秒間回転させたが、基板の 4 隅に菱形の膜が形成された。原因は、表面張力が 4 隅で強く働き、更に粘性が高いためと考えた。

そこで、4 隅に前駆体が溜まらず、均一かつ平坦な薄膜作製方法として、前駆体の少量滴下、回転速度を 2 段階にして行う 2 ステップコーティング、粘性の比較、貧溶媒を用いた 2 ステップコーティングを行った。その結果、貧溶媒を用いた 2 ステップコーティングは、4 隅に前駆体は少し溜まったものの菱形が形成されなかった。菱形が形成されなかった原因は、貧溶媒を滴下してことにより、4 隅に溜まっていた前駆体が内側に移動できなかったためと考えられる。更に加熱後は、目視で見ると、今までよりも薄膜がまだらになっている部分が少なく、透けている部分も少なかった。その後、滴下量や回転数、回転時間などのパラメータを変化させて、現時点で最適な条件を見出した。作製結果を図 5.1 に示す。



図 5.1 貧溶媒を用いた 2 ステップコーティングを用いた薄膜作製結果

6. 膜厚測定

膜厚測定は、膜厚制御が重要であることから、薄膜評価において重要なパラメータである。そこで、膜厚測定方法の 1 つとして、Zygo の干渉縞を利用した膜厚測定を行った。

測定方法として、Zygo を用いて、ガラス基板上に現れる干渉縞と薄膜上に現れる干渉縞の z 方向の目盛を測定し、その高低差からおおよその膜厚を見積もった。その様子を図 6.1 に示す。ガラス基板上の干渉縞が見えるように、薄膜をピンセットで傷つけた。より正確

な測定を行うために、異なる場所で 3 回測定を行い、その平均値をとった。その結果、 $1.3\mu\text{m}$ となった。

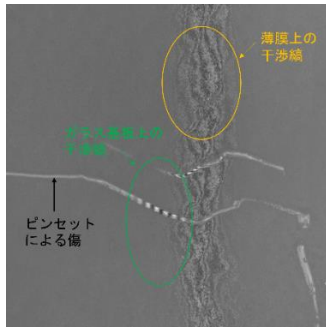


図 6.1 Zygo の干渉縞を利用した膜厚測定の様子

又、Zygo による表面状態の確認を行った。 $10\text{mm}\times 10\text{mm}$ の範囲の薄膜の表面状態を図 6.2 に示す。スピンの回転によって、前駆体が中心から渦状に広がり、前駆体が溜まった部分を確認した。手で滴下しているトルエンの滴下位置等の人為的誤差なくすることで、平坦で均一な薄膜の作製に近づくと考えている。

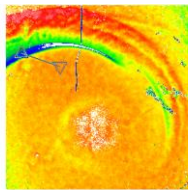


図 6.2 薄膜表面状態 ($10\text{mm}\times 10\text{mm}$)

7. 透過率測定

7.1 白色光源を用いた透過率測定

作製した薄膜の評価方法として、Ocean Optics USB2000+を用いたスペクトル測定を行い、透過率を算出した。その結果を図 7.1 に示す。 1000nm で透過率が一旦低下する原因として、白色光源のスペクトルに依存したものと考えられる。

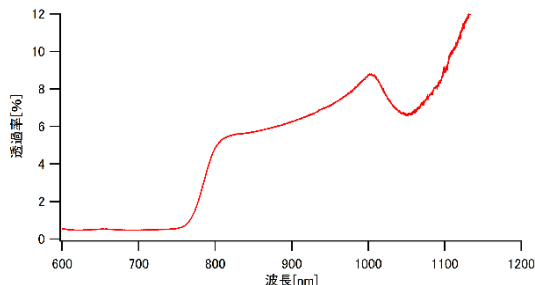


図 7.1 透過スペクトル結果

7.2 FT-IR を用いた透過率測定

白色光源では測定できなかった赤外領域の透過率測定をフーリエ変換赤外分光光度計 (FT-IR) を用い

て行った。その結果を図 7.2 に示す。波長 $4\mu\text{m}$ ほどで透過率が 60%程まで上昇した。近赤外付近の範囲で透過率が低い原因は、表面粗さによる外部的損失や薄膜内部の散乱などによる内部的損失が考えられる。

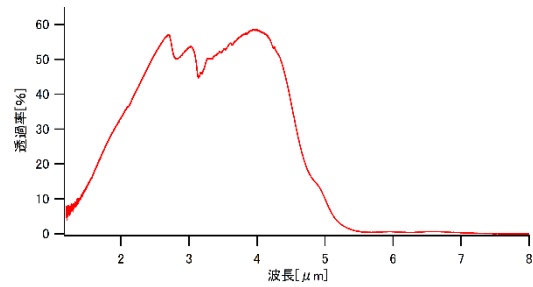


図 7.2 透過スペクトル結果

総括

本研究では、太陽光励起レーザ装置からレーザ発振を可能にする最適な導波路を実現する前段階として、導波路部分に平坦かつ均一な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜を埋め込む作製方法を模索した。そこで、原理が単純であるヘラを用いた方法やスピコート法などにより $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜作製を行い、薄膜を膜厚測定と透過率測定により評価した。その結果から表面粗さと薄膜内部における散乱が発生していると考えられた。

以上のことから、平坦かつ均一な $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbI}_3$ 薄膜作製の最適条件を見つけ、導波路を形成、評価し、デバイス作製に取り組む。

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] 安藤達哉、太陽電池 ー平成 24 年度特許出願技術動向調査の紹介ー、特技懇 269 号 84(2013)
- [2] 桜井彪, “レーザー[原理から応用まで]”, 株式会社パワー社, 24-26 (1984)
- [3] Jon Griffin, Hadi Hassan, Emma Spooner, “Spin Coating: Complete Guide to Theory and Techniques”, Ossila, 2022-01-21, <https://www.ossila.com/pages/spin-coating#two-step-spin-coating-and-edge-corner-bead-removal>(2022-01-21)