

論文内容の要旨

博士論文題目 Fabrication of micro-ring cavities with perovskites and their
lasing characterization

(ペロブスカイトを用いたマイクロリング共振器の作製と
そのレーザー特性)

氏 名 梶橋 奈穂

(論文内容の要旨)

これまで太陽電池への応用が注目されてきた有機金属ハライドペロブスカイトは、高い発光収率を有し発光色を容易に制御できることから、電界発光素子やレーザーへの展開が期待されている。ペロブスカイトレーザーを実現するためには、均質なペロブスカイトを共振器内に作製する手法や、効率よい電流注入を可能にするデバイス構造の検討が求められるが、従来のペロブスカイトの代表的な製造方法であるスピンコート法では、得られる膜の構造を精密に制御することが難しかった。そこで本研究では、マイクロキャピラリをテンプレートに用いて形状やサイズが精密制御されたペロブスカイトのマイクロリング共振器を作製し、その光励起下におけるレーザー特性を明らかにするとともに、発光電気化学セル(LEC)を構成することにより電界発光の可能性を調べた。

まず、メチルアンモニウム臭化鉛($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)の前駆体溶液を石英製マイクロキャピラリ($\phi = 2\text{--}40\ \mu\text{m}$)内に毛細管現象により導入、乾燥することで、サイズが制御された円柱形の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶を得た。また、イオン電導性ポリマーであるポリエチレンオキシド(PEO)を混合することにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PEO}$ 複合体およびその薄膜を作製した。

次に、それらについて光励起レーザー特性をそれぞれ評価した結果、光励起下においてマイクロキャピラリの内周をリング型共振器とする Whispering Gallery Mode (WGM)由来のレーザー発振を観測した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PEO}$ 複合体はその均質な構造により、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単体よりも低い発振閾値を示した。また、共振器長($\pi\phi$)の減少に伴いレーザー発振閾値が低下する共振器量子電磁気学(cavity QED)効果が認められた。

さらに、金薄膜を内壁にコートしたマイクロキャピラリと Ni ワイヤを用いて LEC を作製し、 $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PEO}/\text{Ni}$ 素子において緑色の電界発光が観測された。

これらの結果により、マイクロキャピラリにより精密に形状を制御されたペロブスカイトが有望なレーザー媒質となることが示された。

(論文審査結果の要旨)

本論文は、高い発光収率を有し発光色を容易に制御できる有機金属ハライドペロブスカイトを用いたレーザーの実現を目指して、マイクロキャピラリをテンプレートに用いて形状やサイズが精密制御されたマイクロリング共振器を作製し、その光励起下におけるレーザー特性を明らかにするとともに、発光電気化学セル(LEC)を構成することにより電流注入発光の可能性を調べている。

第1章で研究背景及び本研究の目的について述べた後、第2章では、メチルアンモニウム臭化鉛($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$)の前駆体溶液を石英製マイクロキャピラリ($\phi = 2 - 40 \mu\text{m}$)内に毛細管現象により導入、乾燥することで、サイズが制御された円柱形の $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 結晶を得た。また、イオン電導性ポリマーであるポリエチレンオキシド(PEO)を混合することにより、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PEO 複合体およびマイクロキャピラリの内周をコートした薄膜を作製した。

第3章では、光励起レーザー特性をそれぞれ評価し、上記のすべての試料において光励起下でマイクロキャピラリの内周をリング型共振器とする Whispering Gallery Mode (WGM)由来のレーザー発振を観測した。 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PEO 複合体ではその均質な構造により、 $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ 単体よりも低いレーザー発振閾値を示した。また、単体結晶および複合体の両試料において、共振器長($\pi\phi$)の減少に伴いレーザー発振閾値が低下する共振器量子電磁気学(cavity QED)効果が認められた。

第4章では、金薄膜を内壁にコートしたマイクロキャピラリと金ワイヤーを用いて、 $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{Au}$ 構造をもつ LEC を作製した。この素子は光励起下において WGM レーザー発振特性を示し、電圧印加時に得られる電流値はポーリング処理後に上昇することを見出した。しかし、その I-V 特性が不安定で電界発光が得られなかったため、素子構造を $\text{Au}/\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3/\text{PEO}/\text{Ni}$ に改良した結果、緑色の電界発光を観測した。

第5章では、LEC 構造を有する電流励起型ペロブスカイトレーザーの実現に向け、マイクロディスクパターンをテンプレートに用いた LEC 構造を提案し、パターンの内周部分に $\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbBr}_3$ /PEO 複合体を析出させ、電流励起下で緑色の電界発光を確認した。

第6章では、本研究の総括と今後の展望を述べている。

以上のように本論文では、マイクロキャピラリを用いて作製したペロブスカイトのレーザー媒質としての有用性と電界発光デバイス応用への可能性を示し、これらの知見は今後電流励起ペロブスカイトレーザーの実現に貢献することが期待できる。よって、審査委員一同は、本論文が博士(工学)論文として価値あるものと認めた。