

有機無機ペロブスカイトを用いた革新的半導体デバイスの創製

研究代表者

松島 敏則 九州大学カーボンニュートラル・エネルギー国際研究所 准教授

共同研究者

シン センコウ 九州大学最先端有機光エレクトロニクス研究センター 助教
(現 Changchun Institute of Applied Chemistry 教授)



1. 研究の背景と達成目標

簡便な溶液プロセスを用いても非常に高い光電変換効率を得られることから金属ハライドペロブスカイトに大きな注目が集まっている。太陽電池用途だけでなく、ペロブスカイトはLEDの発光層やトランジスタの半導体層としても用いることができる。さらに、光励起すると低閾値のレーザー発振を示すことが知られている。そこで本研究では、トランジスタ構造やLED構造のペロブスカイト発光デバイスに光共振器を導入することにより、世界初の電流注入型ペロブスカイト半導体レーザーの実現を目指して検討を行った。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

- ペロブスカイトトランジスタとLEDを高性能化させることに成功した。さらに、レーザー発振を阻害する原因である、高電流密度における発光効率の低下(ロールオフ)を低減させた。
- 一次や二次の高品質な光共振器を作製した。この共振器を用いて、光励起におけるペロブスカイト膜のレーザー発振閾値を低下させた。
- 電流注入型レーザーを実現するためには、さらに一桁程度高い電流が必要であることが分かった。
- 有機材料とペロブスカイトを融合させた新規LED構造を用いることにより、従来よりも低電圧駆動化・厚膜化・高効率化させることに成功した。

以上のように、ペロブスカイトトランジスタ、LED、レーザーの特性を向上させるために必要なデバイス設計指針が得られた。さらに、効率ロールオフやレーザー動作機構などのペロブスカイトの学理を明らかにした。

3. 研究成果

- 半導体レーザーを実現するためにはペロブスカイトデバイスの高性能化が必要であった。ペロブスカイトの成膜条件と組成の最適化及び単結晶の利用により、ペロブスカイトトランジスタにおいてキャリア移動度を最大で $100 \text{ cm}^2 \text{ V}^{-1} \text{ s}^{-1}$ まで向上させた(発表実績の①)。さらに、ペロブスカイトLEDの外部量子効率を14%以上まで増加させた(発表実績の②と図1)。メカニズムを解明することから、効率ロールオフを低減させることに成功した(発表実績の③)。
- 半導体レーザーを実現するためには高品質の光共振器が必要である。ペロブスカイトの発光波長や屈折率を考慮

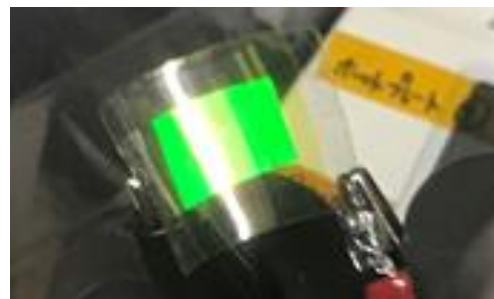


図 1. 本研究で作製したペロブスカイトLEDからの発光。プラスチック基板を用いてフレキシブル化に成功した。

して、一次や二次の光共振器を電子線リソグラフィーとイオンエッチングを用いて作製した。この光共振器の上にペロブスカイト膜を成膜し、光励起により駆動させたところ、数 $\mu\text{J}/\text{cm}^2$ の低閾値でペロブスカイトをレーザー発振させることに成功した(発表実績の④)。また、世界で初めて、室温で連続(CW)光励起駆動のペロブスカイトレーザーを実現した(発表実績の⑤)。

C) これまでに得られた高効率のペロブスカイト LED、低レーザー閾値のペロブスカイト膜、高性能な光共振器を組み合わせて用いることにより、電流注入型ペロブスカイト半導体レーザーの実現を試みた。その結果、電流注入型レーザーを実現するためには、さらに桁程度高い電流が必要であることが分かった(発表実績の⑥)。現在、低温動作も視野に入れながら、電流注入型レーザーの実現に向けて引き続き検討を進めている。

D) 有機材料とペロブスカイトを融合させるスピノフ検討を行った。ペロブスカイトをキャリア輸送層(発表実績の⑦)やホスト層(発表実績の⑧)として用いることにより、有機 EL 素子の駆動電圧を低減させた。さらに、デバイス特性を損なうことなく、従来よりも 10 倍以上に厚膜化させることにも成功した。これまでは有機アミンはペロブスカイト構造を維持するためだけに用いられてきたが、本研究では、2次元ペロブスカイトの有機層としてバルキーな発光性有機アミンを導入した(図 2)。この新規ペロブスカイト・有機ハイブリッド発光体を用いることにより、従来の理論限界を超える一重項励起状態の生成効率を得られた(発表実績の⑨)。

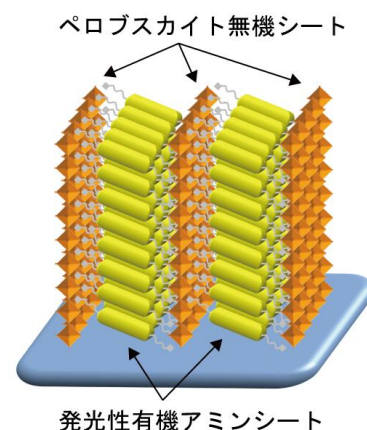


図 2. 新規ペロブスカイト・有機ハイブリッド発光体の構造

4. 今後の展開

以上のように、ペロブスカイト膜及びそのデバイスにおいて様々な優れた成果が得られた。本研究で得られた成果を基にして今後も引き続き検討を行い、今年度中を目標として、電流注入型のペロブスカイト半導体レーザーを実現する。ペロブスカイト半導体レーザーについては論文化や特許化を行い、前述の LED の成果と共にスタートアップの設立も視野に入れる。ペロブスカイト半導体レーザーが実現できれば、低コストで高性能な超高色純度ディスプレイ、センサー用の光源、医療用途などとして応用できるようになり、その結果、産業分野に大きなインパクトが期待される。本研究のスピノフとして得られた、キャリアの輸送をペロブスカイトに分担させ、発光を有機分子に分担させる新構造 LED は、当該研究分野において革新的技術である。

5. 発表実績

- ① Matsushima et al. Appl. Phys. Lett. 115, 120601, 2019.
- ② Qin, Matsushima, et al. Nature Photon. 14, 70, 2020.
- ③ Cheng, Matsushima, et al. Adv. Funct. Mater. (DOI: 10.1002/adfm.202001816).
- ④ Šcajev, Matsushima, et al. J. Phys. Chem. C, 123, 19275, 2019.
- ⑤ 発明者: シン センコウ, 松島 敏則、安達 千波矢、出願番号: 特願 2019-155038 (論文投稿中)
- ⑥ Leyden, Matsushima, et al. ACS Photon. 6, 460, 2019.
- ⑦ Matsushima et al. Nature, 572, 502, 2019.
- ⑧ Matsushima et al. Adv. Mater. 30, 1802662, 2018.
- ⑨ 発明者: 松島 敏則 他 7 名、出願番号: PCT/JP2020/010890 (論文投稿準備中)