

太陽光励起レーザーと光増感材料の研究

量子・物質工学専攻 植田研究室

勝又 信哉

1、はじめに

植田研究室では、以前より太陽光（自然光密度）励起レーザーの開発を行っていた。自然光密度によるレーザー発振が可能となれば、現在自動車メーカーとの共同研究を行っているハイブリッド自動車用の電源として使用可能である。以前の研究で自然光密度で発振させるためには、太陽が10個必要であることがわかった。今回は、散乱体を用いる方法とグリーンハウス効果を利用する方法の二つの吸収効率向上アイデアが生まれたので、研究を再開した。太陽光励起レーザーが実現すれば、東京工業大学 矢部考グループ考案のマグネシウムを用いた新しいエネルギーサイクルの実現にも近づく。（図1参照）

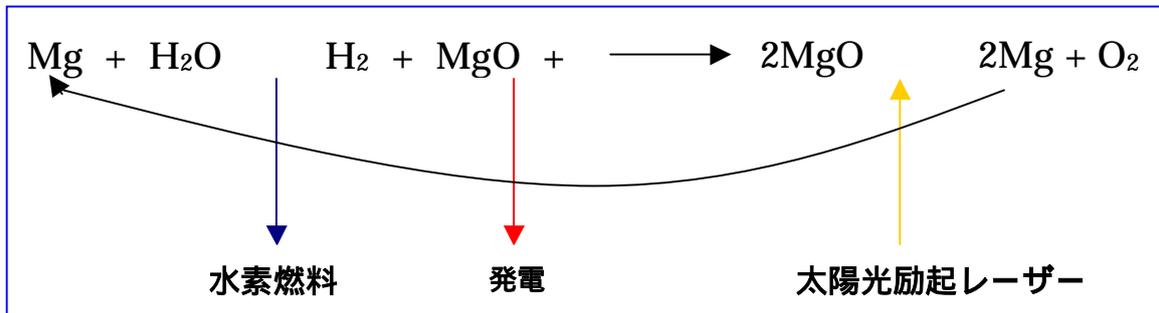
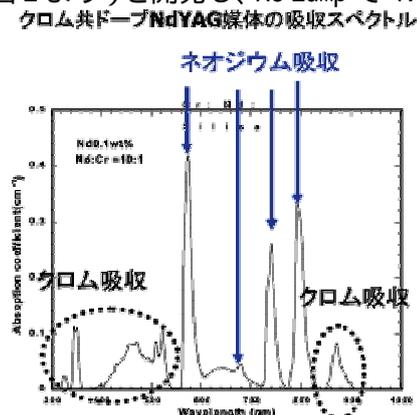


図1 マグネシウムを用いたエネルギーサイクル

2、現在までの研究状況

現在太陽光励起レーザーの開発は固体レーザーが主流である。植田研究室も以前は固体レーザーでの開発を行っていた。固体レーザーの実績として、植田研究室では、Nd(1.0at.%) / Cr(0.1at.%) YAG セラミック(Ndでは吸収できない波長帯の光をCrで吸収し、Ndにエネルギー転送を引き起こすことによって、吸収効率を上げている。ほとんどの太陽光はNdのみでは吸収できないことがわかる。図2より)を開発し、Xe Lumpで4.9%の変換効率を実現。(参考論文3)より)また、他研究室の最近の報告では、Nd/Cr:YAGセラミックレーザーで波長1000nm以下のアークメタルハライドランプ光源で変換効率4.3% (300mW出力)を達成している。しかし、本研究では、吸収長が非常に短く太陽光励起に適していないと考えられていた光ファイバーを用いた研究を行う。吸収長の短さを散乱体添加と、グリー

図2 Nd:Cr 吸収スペクトル



ンハウス効果を用いることにより、改善できると考えた。その部分を改善することができれば、光ファイバーのメリットである低損失、低閾値が生かせる。

3、散乱体添加太陽光励起レーザー

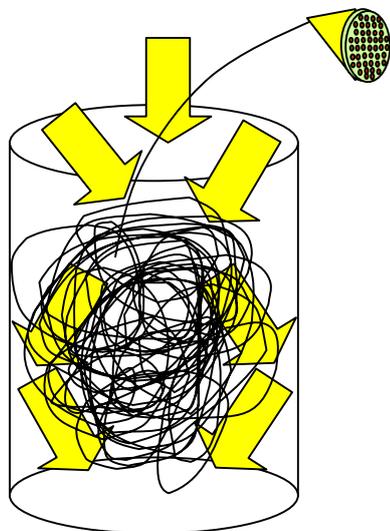


図3 以前までの太陽光励起レーザー

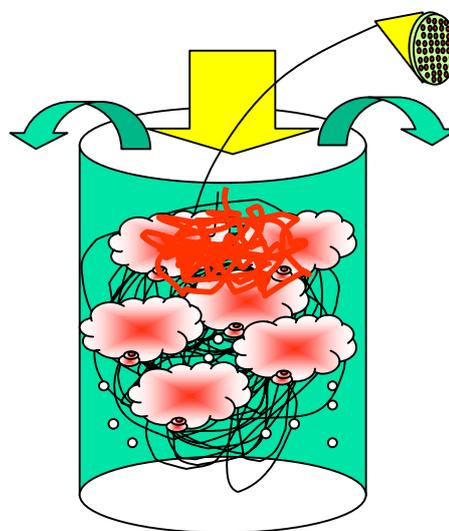


図4 散乱体添加太陽光励起レーザー

以前の太陽光励起レーザーのアイデアは図3のアイデアの様に集光した太陽光を内側がミラーのチェンバー内に入射し、反射を繰り返させることによって吸収効率を上昇させるというものだった。今回のアイデアは、そのチェンバー内に散乱体を添加することによって、光学的に厚くし、チェンバー内の光路長を伸ばすことによって吸収効率をさらに上げるものである。

4、グリーンハウス効果を用いた太陽光励起レーザー

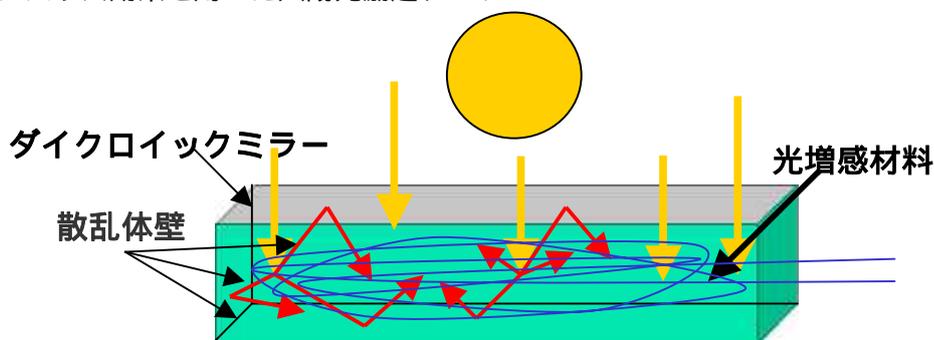


図5 グリーンハウス効果を用いた太陽光励起レーザー

グリーンハウス効果とは、地球温暖化の原因と言われている現象で、温暖化効果ガスは太陽光の可視光は透過させる。地表で吸収され波長シフトし、赤外光となった太陽光は温暖化ガスに反射され、地球の内部に閉じ込められる現象である。この現象を太陽光励起レーザーに使用することを考えた。ダイクロイックミラーを透過した太陽光はチェンバー内

の光増感材料によって波長シフトし、シフト後の光はダイクロイックミラーによって反射され、チェンバー内に閉じ込められる。チェンバー内に光ファイバーを封入することで吸収効率が上昇すると考えた。本研究では、地球温暖化ガスに対応する光増感材料の選定が非常に重要である。光増感材料の候補としてCdTeSe量子ドットが適していると考えた。量子ドットとは、蛍光性半導体分子で量子ドットの粒径を変えることによって吸収、蛍光スペクトルをシフトさせることができる。現状は蛍光スペクトルの半値全幅が80nm程度とNdの吸収スペクトルに対して広いが、これは量子ドットのサイズの分布が原因なので、今後の製造技術の向上によって改善することができる。(図6より)

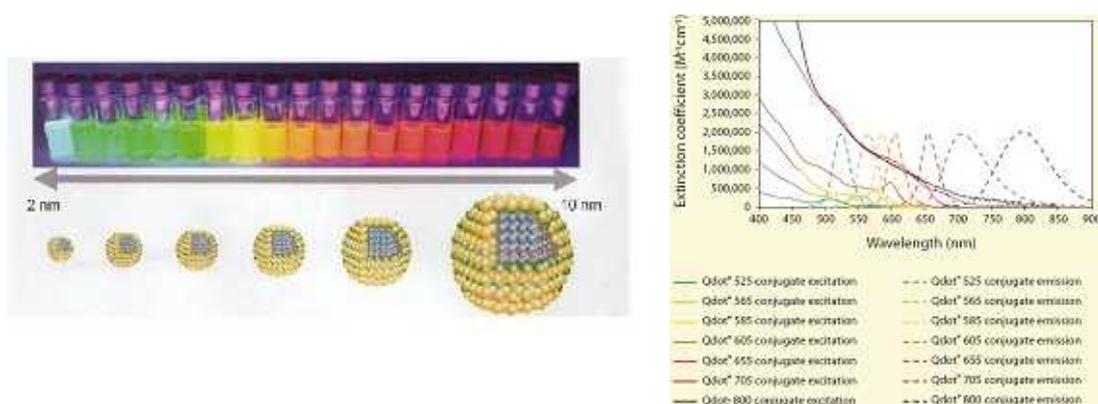


図6 量子ドット光学特性

5、散乱体添加シミュレーション

散乱体を添加することによって、後方散乱を引き起こし、吸収効率の悪化を招く可能性もあるので、まずシミュレーションを行い、散乱体添加による吸収効率の増減を調べた。

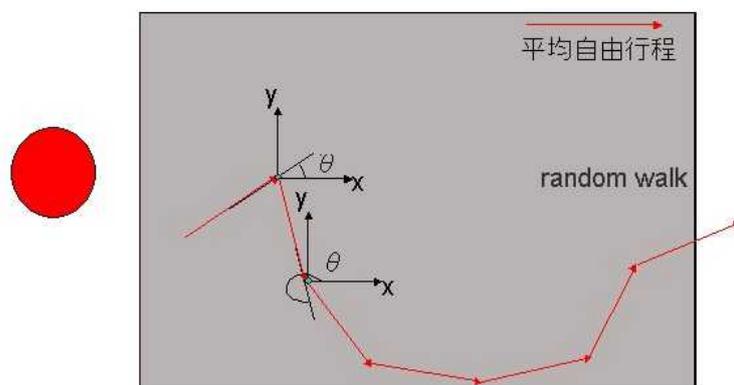


図7 シミュレーション条件

シミュレーション条件は、一つの光子が灰色の散乱体領域内に入射したとし、その光子はマクスウェル分布によって与えられる平均自由行程を移動した後散乱角ランダムで散乱するとした。この試行を繰り返し、散乱体領域外に出るまで何回平均自由行程を移動したかを計算する。散乱体が無く光が直進した場合とくらべて領域内の実効的な光路長がどれくらい伸びたか？が吸収効率の増減を表す。

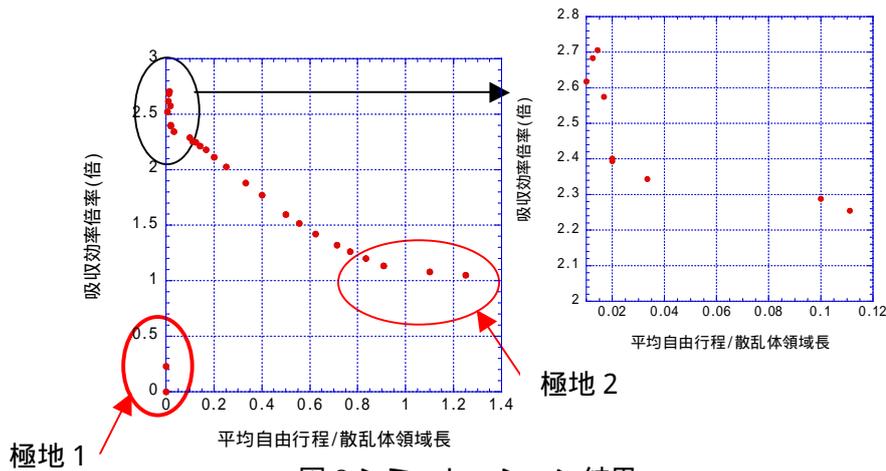


図 8 シミュレーション結果

シミュレーション結果から、最大 2 倍程度の吸収効率上昇が見込めることがわかった。また、二つの極地について考察を行うと、極地 1 は散乱体濃度が非常に高い部分である。散乱体濃度が非常に高いとほとんどの光が後方散乱で散乱体領域外でてしまい、吸収効率倍率は 0 に漸近する。また極地 2 は散乱体濃度が薄い場合で、散乱体が無い状態（吸収効率倍率 1）に漸近する。定性的に二つの極地は正しいと考えられ、シミュレーションも正しい結果がでていると考える。

6、散乱体添加実験

実際に散乱体を添加し、吸収効率の増減を調べた。

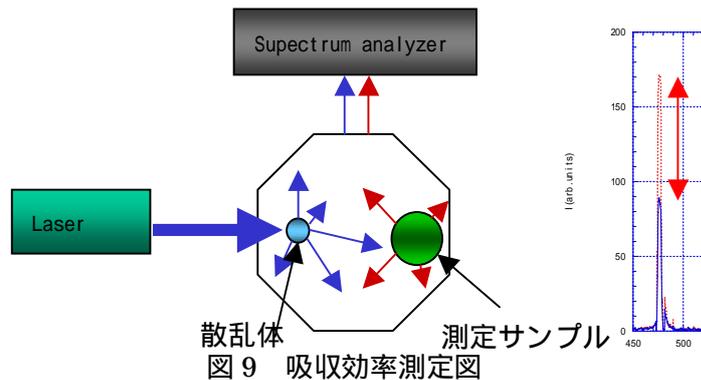


図 9 吸収効率測定図

吸収効率の増減の測定方法は、積分球内にレーザーを入射し、角度依存性を無くするための散乱体に当たり、拡散された入射光は測定サンプルに当たり、測定サンプルからの蛍光と、入射光がスペクトラムアナライザーによって測定される。吸収量の増減から光路長の増減がわかり、そこから吸収効率の増減が求められる。

結果は図 10 の通りとなった。赤字がシミュレーション結果で、青字が実際の実験結果である。

極地 1,2 は実験結果も同様になったが、吸収効率の倍率がシミュレーションより低かった。これは、散乱角をランダムとしたことが原因と思われる。

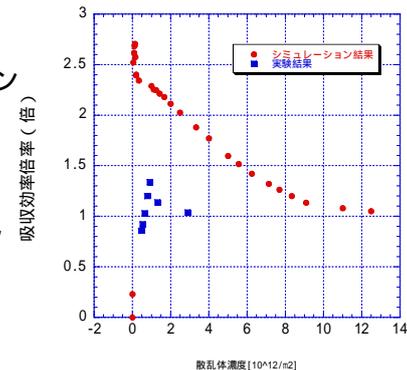


図 10 散乱体添加実験とシミュレーション比較

7、グリーンハウス効果

グリーンハウス効果による吸収効率アップには、チェンバー内に封入する光増感材料の選定が重要になる。必要な条件としては、高い量子効率、蛍光スペクトル幅がNdの吸収スペクトル幅に一致、可視光全域に渡る吸収スペクトル、長期間の使用にも耐えられることが必要である。

まずはCdTrSe量子ドットの量子効率を測定する。測定図は図9を使用する。測定サンプルは量子ドットを封入した場合と、封入しない場合の二種類について測定し、そのスペクトルの比較をすることによって量子効率を求める。測定されるスペクトルは図9と違い、図10のようになる。赤線が量子ドット無し、青線が量子ドット封入した場合である。459nmの励起光は量子ドットに吸収され、減少し、蛍光スペクトルが測定された。

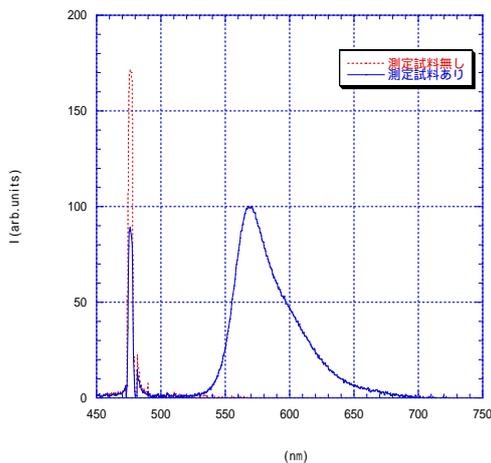


図10 量子効率測定のためのスペクトル

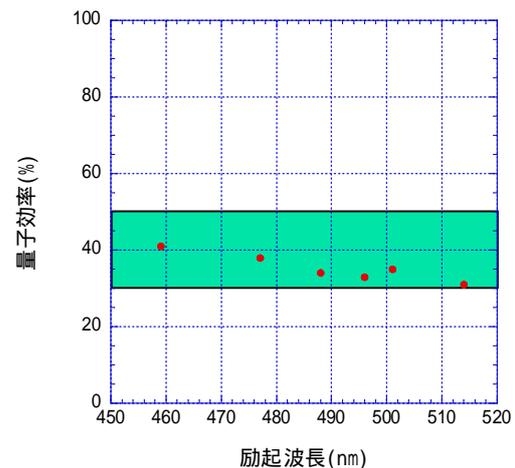


図11 量子効率測定結果

測定結果より、量子効率を求めると図11のようになった。青い帯はカタログ値で、測定結果はすべてカタログ値内に収まった。この結果はNdでは吸収できなかった波長帯を30~40%の効率で吸収できるようになったことを意味する。

次に三年前に作製されたCdSe量子ドットについて同様に量子効率を測定した。

結果は図12になった。緑の帯がカタログ値であり、測定結果の大半は帯内に収まった。

全体的に作製したばかりの量子ドットに比べ下にぶれているが、実験に使用するためには問題の内範囲と考える。

この結果から量子ドットは長期的な使用にも量子効率の減少をそれほど引き起こさず、実験に適しているとわかった。

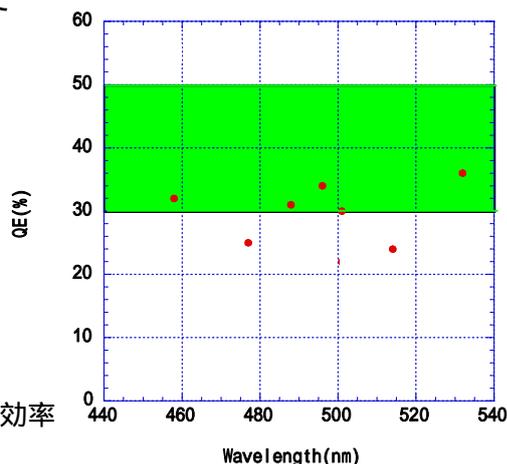


図12 3年前の量子ドットの量子効率

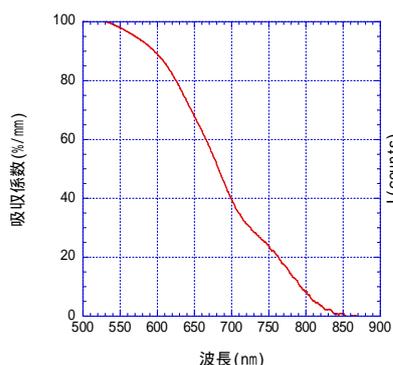


図 13 量子ドット吸収スペクトル

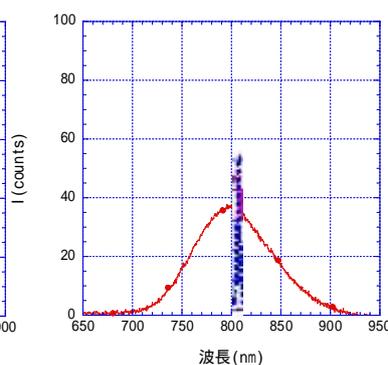


図 14 量子ドット蛍光スペクトル

量子ドットの吸収、蛍光スペクトルは図 13,14 になった。吸収は可視光全体にわたり、蛍光スペクトルについては、現在はNdの吸収スペクトルに対して幅が広いが蛍光スペクトル幅が広い原因は量子ドットの粒径サイズに分布があるからなので、今後の製造技術の向上でNdの吸収スペクトルに一致させることができる。また、スペクトル圧縮率は約3倍であった。

8、まとめと今後

今回の研究で、散乱体添加太陽光励起レーザーについては、散乱体を添加することによって添加しない場合より1.4倍吸収効率を上昇させられることがわかった。今回の実験はプラスチックケースにいれてだったので、ミラーで覆われたチェンバーで同様の実験を行えばさらに吸収効率は上昇すると思われる。また、グリーンハウス効果を用いた太陽光励起レーザーについては、本来Ndでは吸収できない波長帯の光を量子ドットによって波長シフトさせることによって、30~50%の効率で吸収させることができるとわかった。

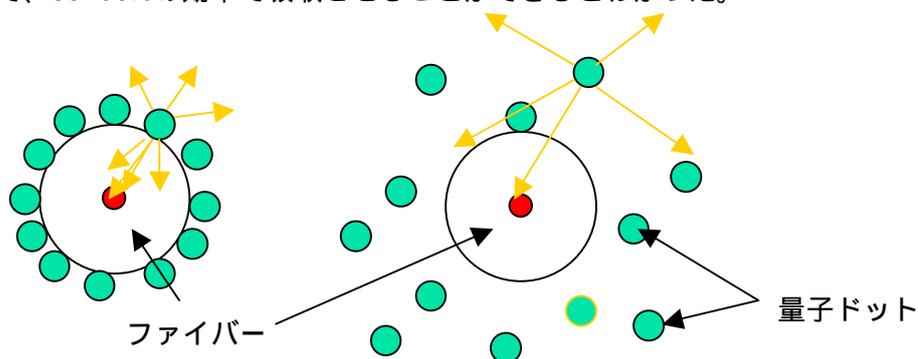


図 15 表面修飾型量子ドットの利用法

今後の研究については、表面修飾型の量子ドットを利用しファイバーの表面に量子ドットを付着させることを考えている。こうすることによって、現在の方法では、ファイバーの遠方から蛍光が出て、ファイバーコアには入射しなかった光も、コア付近からしか蛍光がでなくなり、ファイバーコアへの吸収効率をさらに上昇させることができると考えている。(図 15 参照)