



光で冷える半導体 ～光学冷却の実証に成功～

千葉大学大学院理学研究院の山田 泰裕教授、同大学院融合理工学府博士前期課程2年の大木 武氏、大阪大学大学院工学研究科の市川 修平准教授、小島 一信教授、京都大学化学研究所の山田 琢允特定助教、金光 義彦特任教授らの研究チームは、次世代太陽電池や発光デバイス材料としても期待されるハロゲン化金属ペロブスカイトを用いて、光で物質を冷やす“半導体光学冷却”の実証に成功しました。光を使った冷却は、物理的に孤立した状況にある物質でも冷却できるため、従来冷却手法とは全く異なる応用の可能性があります。

本研究成果は、米国化学会の学術誌 Nano Letters に2024年8月29日に掲載されました。

■ 研究の背景

ハロゲン化金属ペロブスカイトは、次世代の太陽電池・発光デバイス材料として注目されていて、高い発光効率が特徴です。発光とは、物質が光のエネルギーを受け取って高エネルギーの状態になった後、元の状態の戻るときにまた光を放出する現象です。物質が吸収した光子の数と放出される光子の数の比を発光効率と呼びます。発光によって放出されなかったエネルギーは熱として物質中で放出されるので、温度の上昇に繋がります。

ペロブスカイトのもう一つの重要な性質は、電子-フォノン相互作用^{注1)}が強いことです。この性質のお陰でペロブスカイトはアンチストークス発光(入射した光よりも高いエネルギーの発光のこと)、というユニークな性質を示します(図1)。もし、発光効率100%のアンチストークス発光があれば、光を照

射すればするほど、物質は発光を通じてエネルギーを失うこととなります。物質のエネルギーの総量が温度を決めており、このことは光によって物質を冷却できることを意味しています。実際に、希土類という発光効率がほぼ100%のイオンを分散させた結晶では、このような光学冷却が実現していますが、光の吸収率が小さく、冷却デバイスがどうしても大きくなってしまいうほか、低温冷却にも限界があるという問題がありました。

これまで半導体の光学冷却を目指した研究が数多く行われてきましたが、発光効率を100%に近づけることは困難でした。効率を下げる原因である不純物や欠陥を可能な限り減らしても冷却が実現する水準にはたどり着きませんでした。

ここで期待されているのがペロブスカイトの量子ドット^{注2)}です。量子ドットは高い発光効率を持ちますが、大変壊れやすく、特にペロブスカイトは大気暴露や継続的な光照射ですぐに発光効率が下がってしまいます。

そこで研究チームは、丈夫で高い発光効率が維持されるドットインクリスタルという形状のペロブスカイトに注目し研究を行いました。これは、CsPbBr₃という組成のペロブスカイト量子ドットがCs₄PbBr₆結晶の中に埋め込まれた構造(CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆)をしています。

■ 研究成果

半導体に光を照射すると、電子と正孔^{注3)}のペアである励起子^{注4)}が生成されます。励起子が再結合すると

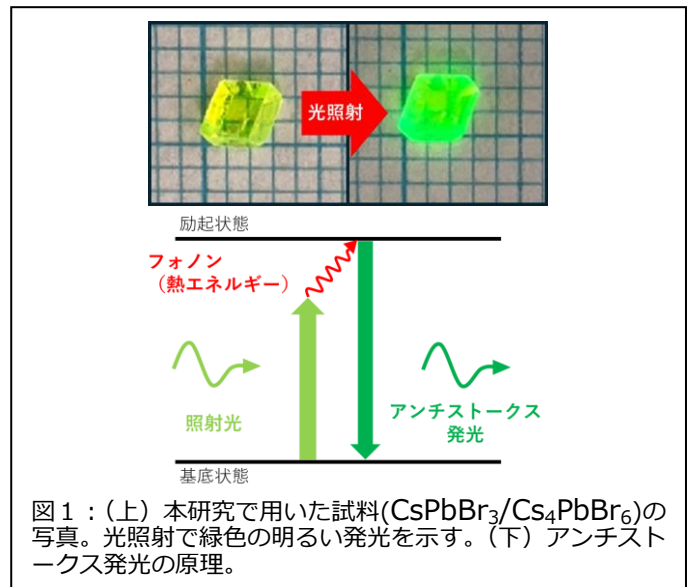


図1：(上) 本研究で用いた試料(CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆)の写真。光照射で緑色の明るい発光を示す。(下) アンチストークス発光の原理。

きに発光が起きます。一方で、励起子の密度が高くなると、発光せずに熱を放出して再結合する過程が現れてきます。これをオージェ再結合^{注5)}といいます(図2上)。半導体量子ドットでは、オージェ再結合が起きるため、強い光強度によって光冷却ではなく、光加熱が生じてしまいます。

まず研究チームは、時間分解発光分光を用いて、オージェ過程がどの程度起こりやすいかを調べました。その結果、比較的弱い強度でも光加熱が生じてしまうことを突き止めました。つまり、光学冷却を観測するためには弱い強度での実験が必要ということが分かりました。一方で、弱すぎると冷却もされないというジレンマがあります。また、今回取り扱った試料では、理論的には概ね室温から 10K^{注6)}ほどが冷却の限界であることが分かりました。

次に、光学冷却の実験に取り組みました。発光効率の高い部分だけを選択的に光照射するため、マイクロサイズの結晶を作りました。試料の温度は、発光スペクトルの形状から推定する方法を確立しました。数多くのマイクロ結晶で光学冷却実験を行ったところ、複数の試料で冷却が観測され(図2左下)、励起光の強度を変えていくと、冷却から加熱へと移り変わる様子も観測されました(図2右下)。

半導体での光学冷却は、これまでもいくつかの物質で報告されていますが、温度推定の方法に問題があるなど、十分な信頼性がありませんでした。本研究では信頼性の高い手法で光学冷却を実証しただけでなく、時間分解分光の結果から光学冷却の限界と可能性を明確に示した点で重要な成果です。

■今後の展開

本研究では、光学冷却にはオージェ再結合によって決まる限界があることを示し、励起光強度に依存して冷却から加熱へと移り変わることを予測・実証しました。より低温への光学冷却を実現するには、量子ドットの密度を上げること、オージェ再結合を起こらないようにすることが必要です。サイズの大きな量子ドットを使うことが一つの手ですが、発光効率を上げるのが難しくなることが考えられます。今後は、量子ドットの周囲の物質を工夫することでオージェ再結合の確率を減らす試みが必要となります。

■研究プロジェクトについて

本研究はキヤノン財団・京都大学共同利用・共同研究(2023-21) 戦略的創造研究推進事業(科学技術振興機構; JPMJCR16N3)、科学研究費補助金(日本学術振興会; JP19H05465)の支援で行われました。

■用語解説

注1) 電子-フォノン相互作用: 結晶を構成する格子の熱振動(フォノン)と電子の相互作用。電子-フォノン相互作用が強いほどアンチストークス発光が起こりやすく、冷却パワーが大きくなる。

注2) 量子ドット: 直径 10nm 以下の極めて小さい結晶。可視光の波長(400-700nm)より十分小さく、量子力学的な効果がみられる。

注3) 正孔: 電子で埋められている空間の中に存在する穴(孔)。光を照射することで電子が高いエネルギー状態になり、その電子の元々いた位置が穴、すなわち正孔となる。電子が負の電荷をもつのにに対して、正孔は正の電荷をもつ。

注4) 励起子: クーロン力によって結びついている電子と正孔のペアのこと。この対が再結合することでエネルギーが放出(発光)される。

注5) オージェ再結合: 2つの励起子が互いにぶつかってエネルギーの受け渡しが行われ、一方のエネルギーが熱として放出される再結合過程。

注6) 10K(絶対温度): 単位の"K"は「ケルビン」と読み、絶対温度の単位である。絶対温度とは、原子や分子の熱運動が完全になくなる温度を 0K とした温度のこと。摂氏温度で 0℃のとき絶対温度は 273.15K で、(絶対温度) = (摂氏温度) + 273.15K の関係にある。

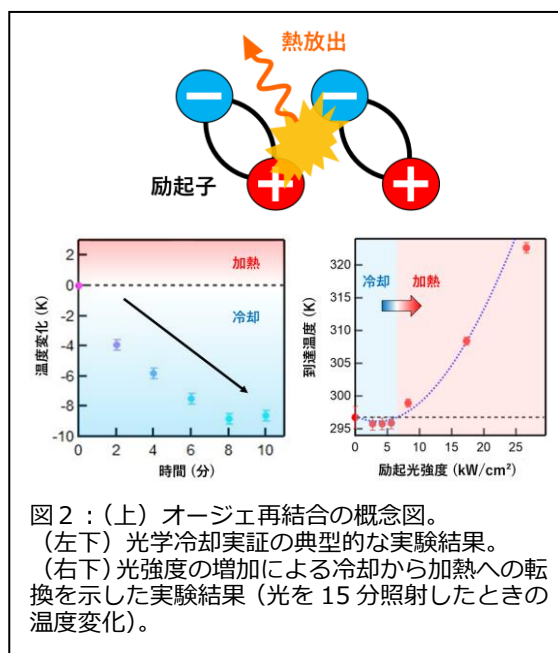


図2：(上) オージェ再結合の概念図。
(左下) 光学冷却実証の典型的な実験結果。
(右下) 光強度の増加による冷却から加熱への転換を示した実験結果(光を15分照射したときの温度変化)。

■論文情報

タイトル : Optical cooling of dot-in-crystal halide perovskites: challenges of nonlinear exciton recombination

著者 : Yasuhiro Yamada*, Takeru Oki, Takeshi Morita, Takumi Yamada, Mitsuki Fukuda, Shuhei Ichikawa, Kazunobu Kojima, and Yoshihiko Kanemitsu (*責任著者)

雑誌社 : Nano Letters

DOI: [10.1021/acs.nanolett.4c02885](https://doi.org/10.1021/acs.nanolett.4c02885)

本件に関するお問い合わせ

<研究に関すること>

千葉大学大学院理学研究院・山田泰裕 教授

TEL: 043-290-2741 E-mail: yasuyamada@chiba-u.jp

<広報に関すること>

千葉大学広報室

TEL:043-290-2018 E-mail:koho-press@chiba-u.jp

大阪大学工学研究科 総務課 評価・広報係

TEL:06-6879-7231 E-mail : kou-soumu-hyoukakouhou@office.osaka-u.ac.jp

京都大学 渉外・産学官連携部広報課国際広報室

TEL:075-753-5729 E-mail : comms@mail2.adm.kyoto-u.ac.jp