

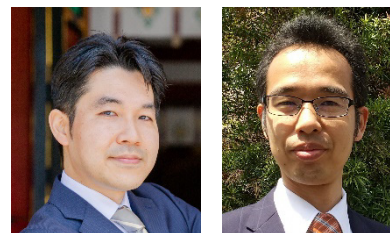
半導体発光冷却素子実現に向けたフォトンリサイクル現象の評価

研究代表者

小島 一信 大阪大学大学院 工学研究科・教授

共同研究者

山田 泰裕 千葉大学大学院 理学研究院・教授



1. 研究の背景と達成目標

持続可能な社会を実現して安心・安全な生活環境を構築するためには、限りあるエネルギー資源の高効率な利活用技術の開発が一つの有力な方策と言える。例えば、鉄道や電気自動車のような電力を強い動力に変換して利用するインフラ応用では、高耐圧かつ低損失にて電流の整流や電圧変換を行うダイオードやトランジスタが重要である。また、照明や通信、太陽光発電などの光応用分野においては、電気・光エネルギーを相互に変換する発光ダイオード(LED)や半導体レーザ、太陽電池の高効率化が不可欠である。現在、これらデバイスは高純度な半導体材料を用いて製造されており、パワートランジスタの電力変換損失はわずか数%、青色LEDの発光効率は80%を超えている。一方、熱エネルギーを電気的に制御する熱電変換素子に関して、多結晶半導体や金属材料を用いた研究があるが、単一ペルチェ素子の冷却効率は5%程度であり、上で述べたような半導体デバイスの各種効率に比して低い水準にある。

もし、高い冷却効率を持つ半導体熱電変換デバイスが実現され産業化、また普及価格にて社会実装されれば、その省エネ性を活かして様々な分野における応用が考えられる。そこで本研究では、高効率な半導体発光冷却素子の実現に不可欠な、ペロブスカイト半導体の高精度外部量子効率(EQE)および内部量子効率(IQE)計測法の確立と、フォトンリサイクル現象の定量的理解を目指す。さらに高品質結晶を用いて、実際に発光冷却の効率を評価する。

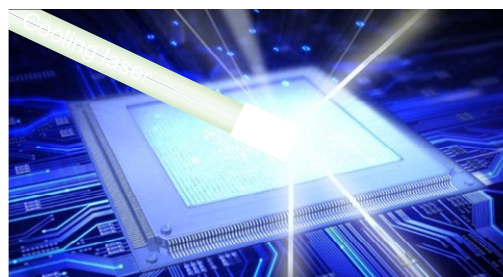


図1 光励起による発光冷却の概念図。

高効率太陽電池向け材料として知られるハロゲン化金属ペロブスカイト半導体のIQEを100%に近づける取り組みを進めている。IQEとは、励起された電子正孔対が光子を発生する確率のことであり、100%に近い場合は発光冷却による物質の冷却が期待できる。発光冷却とは、LED構造を発光層のバンドギャップ(E_g)よりやや低いエネルギー(E_{ex})で光励起(もしくは電氣的にバイアス)して励起させ、発光に含まれる光子1つ当たり $E_g - E_{ex}$ だけ物質から熱エネルギーを奪うことである(図1参照)。また発光冷却の効率は、ペルチェ効果を利用した熱電変換素子の冷却効率を凌駕する(～30%)ことが理論計算にて予想される。現状では、本現象の実験的研究はごくわずかだが、近年、ペロブスカイトのIQEが極めて向上しつつあり、いよいよ発光冷却の顕在化が現実味を帯びつつあると考えられる。

冷却現象を顕在化させるためには、外部励起に対する発光の割合を表すEQEが高いことが必要である。このためにはEQEとIQEを関連付けるフォトンリサイクリングの定量的理解が必須となる。フォトンリサイクルとは、発光→自己吸収→再励起→発光を再帰的に繰り返す現象である。その頻度は、系の光取り出し効率が悪いほどが高まり、高EQE化を阻害する要因になる。そこで次のような研究項目を立てて、研究を進めた。

- ① 量子効率を計測できる全方位フォトルミネセンス(ODPL)法の精度をさらに向上させ、測定温度域は20 K～300 K、測定波長域は200 nm～1000 nmを達成する。
- ② ペロブスカイト半導体の結晶品質を向上させ、量子効率は90%以上を達成する。

③ バンドギャップよりやや低いエネルギーで励起光エネルギーを変化させながら冷却ゲインスペクトルを実測する。また、冷却ゲインが最も大きくなる条件を、励起波長を変化させながら探索する。

2. 主な研究成果と社会、学術へのインパクト

・ODPL 法の精度をさらに向上させ、測定温度域は 20 K～300 K、測定波長域は 200 nm～1000 nm を達成した。また、本測定法は浜松ホトニクス株式会社によって装置化され、市販化された(図 2 参照)。

・CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆ ゲスト・ホスト型ペロブスカイトを作製し、アンチストークス発光が生じること、また、発光量子効率が 90% を超えていることを確認した。これは、本結晶が発光冷却現象発現に必要な条件を満たしたことを意味する。

・上記結晶の冷却ゲインスペクトルを見積もった。また、冷却が生じた可能性を示唆する実験的データ(発光スペクトルの形状変化)を得た。



図 2 市販化された ODPL 測定装置。

3. 研究成果

まず、半導体材料の発光効率を測定するために、ODPL 測定装置の性能向上を試みた。発光材料の発光効率測定については、歴史的な背景から液体ないしは粉末状の試料に対して多くの研究や技術開発が既に進められている。一方、結晶のような固体試料に対しては、フォトンリサイクルの主原因である自己吸収が強く発現し、効率の解釈が難しい。このため、ODPL 法のような専用の手法を導入する必要がある。ODPL 法は研究代表者が考案した手法であるが、測定温度が室温に限られていた。このため新たに温度可変装置を構築し、当初の目標通り、20 K～300 K、測定波長域は 200 nm～1000 nm を達成した。その結果、測定温度ごとに絶対効率が評価できるようになり、極低温と室温の比較など、より詳細な光物性評価が可能となった。合わせて、ODPL 法を採用した半導体上の量子効率測定装置が浜松ホトニクスから発売されることとなり、本装置の有用性が改めて認められたと言える。以上の通り、ODPL 測定装置を目標性能以上の水準にて実現できたと言える。

次に、高効率なペロブスカイト半導体の育成方法について試行錯誤を行った。当初は、ブリッジマン法などを用いて高品質なバルク結晶の育成を行ったが、インクルージョンの混入や表面再結合等の結晶欠陥以外の要因による発光効率の抑制が問題となった。そこで、ハロゲン化金属ペロブスカイト量子ドット(CsPbBr₃ 量子ドット、共鳴エネルギー～2.4 eV)を可視域で透明な類似の構造をもつ Cs₄PbBr₆ 中に閉じ込めたゲスト・ホスト型構造に注目した。このような構造であれば、発光に寄与する結晶はよりポテンシャルの大きな材料に保護された状態になり、発

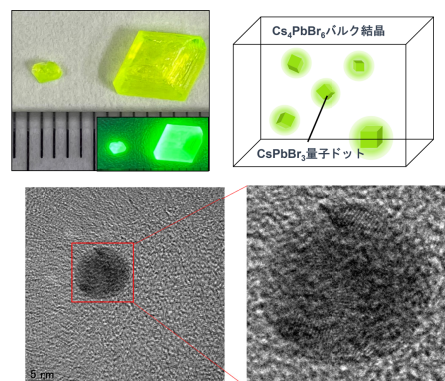


図 3 ゲスト・ホスト構造を持つ結晶。下段に示した透過型電子顕微鏡像から、ナノ粒子

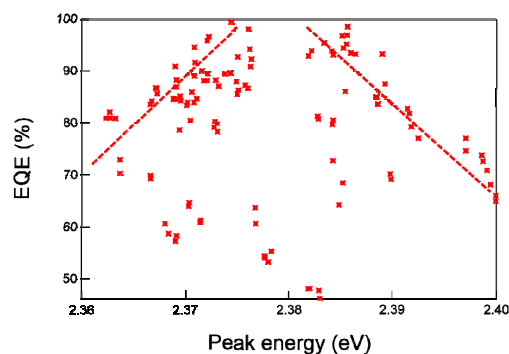


図 4 様々な作製条件の試料における発光ピークエネルギーと EQE の測定結果。

光効率や安定線の観点からより有利になる可能性がある。実際に、CsPbBr₃/Cs₄PbBr₆を作製(図3)したところ、高効率なアンチストークス発光が観測されることを見出した。発光効率や発光ピークエネルギーは試料作製条件に依存して変化するが(図4)、いくつかの試料では、90%超の高EQEを実現した。

また、光学スペクトルの解析から、冷却ゲインスペクトルを計算し、発光冷却に必要な発光効率を見積もった。図5に示すように、実際に得られた発光スペクトルを基に、異なる外部量子効率に対する冷却ゲインの計算を行った。その結果、例えば2.32 eVで光励起した場合、EQEが98%以上で冷却が実現することが分かった。このことは、すでに我々が作製した試料の一部が冷却に必要な水準に達していることを示している。

以上の結果を踏まえて、ホストゲスト型ペロブスカイトにおいて発光冷却の実現に挑戦した。断熱真空中に置いた微小結晶に光照射し、アンチストークス発光のスペクトル変化から温度を見積もった。図6に示すように、光照射によって発光スペクトルの高エネルギー側の裾に変化が現れた。このスペクトル変化から温度を見積もったところ、およそ9 Kの温度低下を示唆する結果が得られた。ただし、このように冷却を示唆する結果が得られたのはごく一部の試料であり、多くの試料では、温度が変わらない、もしくは加熱を示唆する結果が得られた。温度評価の妥当性の検証、ならびに安定的な冷却の実現が今後の課題である。

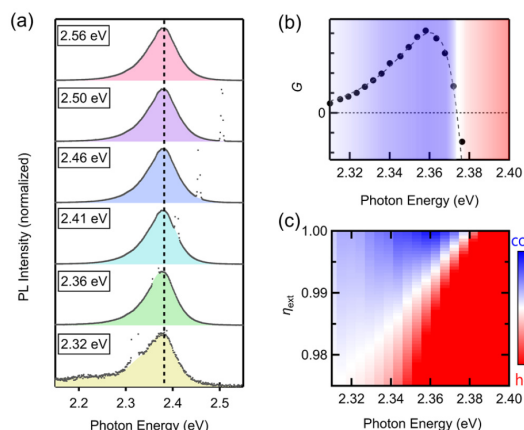


図5 (a) 発光スペクトルの励起光エネルギー依存性。(b) EQE100%の場合の冷却ゲイン曲線。(c) 冷却能率のEQEおよび励起光エネルギーに対する依存性。

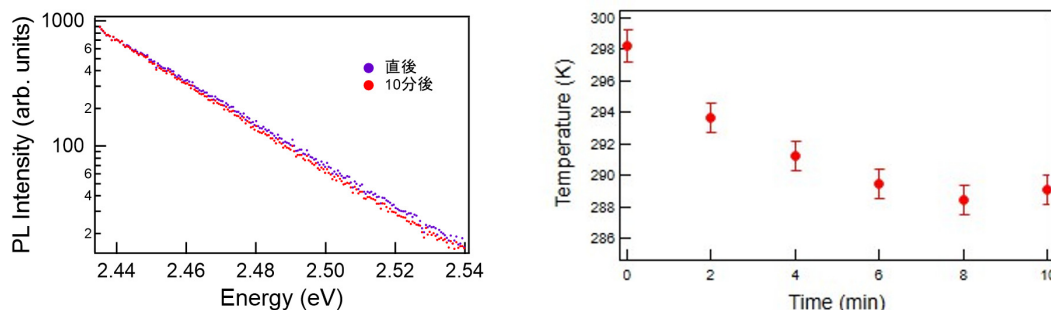


図6 光励起による発光スペクトルの変化(左)と、そこから見積もられる試料温度の時間変化(右)。

4. 今後の展開

本研究ではまず、半導体結晶の高精度な発光効率測定法(ODPL法)を開発・性能向上を行い、合わせて民間企業により装置化・市販化されたという成果がある。これは、研究対象としたペロブスカイトのみならず、照明やパワーエレクトロニクス分野で機体の高まっている窒化ガリウムなど、直接遷移型半導体結晶全般の新しい評価手法として期待できるものである。また、本研究を通して得られた半導体発光冷却の実現を示唆するデータについては、冷却実現の確証が得られれば世界初の成果であり、極めて大きなインパクトがある。現時点では、見積もられた冷却温度は僅かであり、冷却された試料の体積も極めて小さいことから、実用的なデバイス開発への道はいまだ遠い。しかしながら、このユニークな冷却技術の社会実装に向けて大きな一歩を踏み出した重要な成果と言える。今後は、より低温の実現に取り組むほか、実用化を見据えたデバイス構造の検討を行いたい。

5. 発表実績

学術論文(一部)

1. Y. Yamada and Y. Kanemitsu, "Electron-phonon interactions in halide perovskites", *NPG Asia Mat.* **14**, 48 (2022).
2. Y. Kajino, S. Otake, T. Yamada, K. Kojima, T. Nakamura, A. Wakamiya, Y. Kanemitsu, and Y. Yamada, "Anti-Stokes photoluminescence from CsPbBr₃ nanostructures embedded in a Cs₄PbBr₆ crystal", *Phys. Rev. Materials* **6**, L043001 (2022).
3. T. Kimura, K. Matsumori, K. Oto, Y. Kanemitsu, and Y. Yamada, "Observation of high carrier mobility in CH₃NH₃PbBr₃ single crystals by AC photo-Hall measurements", *Appl. Phys. Express* **14**, 041009 (2021).
4. K. Kojima, K. Ikemura, and S. F. Chichibu, "Temperature dependence of internal quantum efficiency of radiation for the near-band-edge emission of GaN crystals quantified by omnidirectional photoluminescence spectroscopy", *Appl. Phys. Express* **13**, 105504 (2020).
5. K. Kojima and S. F. Chichibu, "Urbach–Martienssen tail as the origin of the two-peak structure in the photoluminescence spectra for the near-band-edge emission of a freestanding GaN crystal observed by omnidirectional photoluminescence spectroscopy", *Appl. Phys. Lett.* **117**, 171103 (2020).

学会発表(招待講演のみ、一部)

1. Y. Yamada, Y. Kajino, and Y. Kanemitsu, "Evaluation of electron-phonon interactions in halide perovskites toward semiconductor optical refrigeration", *SPIE Photonics West*, 12437-11, San Francisco, USA (2023).
2. Y. Yamada, "Near Unity Anti-stokes Photoluminescence Quantum Efficiency from CsPbBr₃ Perovskite Quantum Dots Embedded in a Cs₄PbBr₆ Crystal", *The 6th International Conference on Material Science & Engineering*, Gold Coast, Australia (2022).
3. K. Kojima, S. Ichikawa, O. Maida, K. Shima, and S. Chichibu, "Characterization of Semiconductor Crystals Based on Omnidirectional Photoluminescence (ODPL) Spectroscopy", *241st ECS Meeting*, H01-1301, Vancouver, Canada (2022).
4. Y. Yamada "Electron-Phonon Interactions of Halide Perovskites: Its Impact on Fundamental Properties and Device Applications," *Materials Research Meeting 2021*, D1-O4-02, Yokohama, Japan (2021).
5. K. Kojima, K. Ikemura, S. F. Chichibu, "Current progress of omnidirectional photoluminescence spectroscopy for the quantification of quantum efficiency of radiation in GaN crystals", *SPIE Photonics West*, 12421-56, San Francisco, USA (2021).

出版(一部)

1. 山田泰裕, 「ハロゲン化金属ペロブスカイト半導体」, 光と物質の量子相互作用ハンドブック, NST 出版 (2023).
2. 小島一信, 嶋紘平, 秩父重英, 「全方位フォトルミネセンス(ODPL)分光法による半導体結晶の評価」, 日本結晶成長学会誌, 48-4-03, 日本結晶成長学会 (2022).
3. 小島一信, 「全方位フォトルミネセンス(ODPL)分光法を用いた半導体結晶の評価」, 応用物理 **90**, 726 (2021).
4. Y. Yamada and Y. Kanemitsu, "Photoluminescence Properties" in "Hybrid Perovskite Solar Cells: Characteristics and Operation", 207, ed. H. Fujiwara, Wiley (2021).