



Title	半導体光学冷却に向けたホストゲスト構造のハロゲン化ペロブスカイト結晶の冷却能力評価
Author(s)	田中, 大地
Citation	サイバーメディアHPCジャーナル. 2026, 16, p. 145-148
Version Type	VoR
URL	https://doi.org/10.18910/106258
rights	
Note	

The University of Osaka Institutional Knowledge Archive : OUKA

<https://ir.library.osaka-u.ac.jp/>

The University of Osaka

半導体光学冷却に向けたホストゲスト構造の ハロゲン化ペロブスカイト結晶の冷却能力評価

田中 大地

大阪大学 大学院工学研究科

1. はじめに

光を半導体に照射することで温度を下げる「半導体光学冷却」は電氣的配線が不要であることに加えて、冷媒やコンプレッサーを使用しないためコンパクトかつ無振動無冷媒非接触の冷却装置の実現が期待できる。冷却デバイスの振動除去は高性能な測定装置の開発にも貢献できる。

半導体では、フォトルミネッセンス (PL) と呼ばれる、光吸収により励起されたキャリアが再結合する際に光子を放出する現象が見られる。一般的には、PL 光の光子のエネルギーが励起光子より低い、ストークスシフトが生じる。一方で図 1 のように励起光子より高いエネルギーの光子を放出する過程をアンチストークスシフトという。励起光の照射により生成されるキャリアに半導体結晶の格子振動エネルギーが付与されるため、発光とともに冷却効果が生じる。しかし、励起したキャリアがすべて光子として放出されるわけではない。欠陥等が原因で量子効率が低く、別途熱エネルギーに変換される場合は十分な冷却能力を得ることができない。半導体に吸収された励起光子数に対する放出される光子数で表される、外部量子効率 (EQE) は 100% に極めて漸近する必要があると言われている。

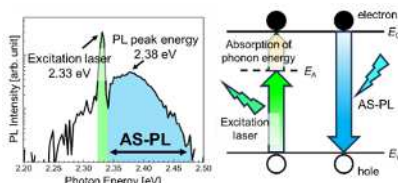


図 1 : アンチストークスシフト

ハロゲン化鉛ペロブスカイト複合材料の

$\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ は 90% を超える高い EQE を持ち、アンチストークスシフトが確認された報告もあり、光学冷却実現に向けて注目されている。 CsPbBr_3 は高い量子効率を持つが、安定性が低く空気や湿気にさらされると量子効率が低下する。そのため、高い安定性と広いバンドギャップを持つ Cs_4PbBr_6 結晶内に CsPbBr_3 量子ドットが存在するホストゲスト構造の結晶を使用している (図 2 参考)。この結晶では発光冷却が確認されたという報告もされている。

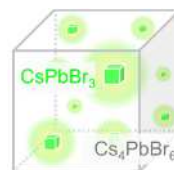


図 2 : ホストゲスト構造結晶のイメージ図

しかし、発光冷却に向けて適切な材料特性や励起光強度に関しては未だ議論が続いている。その原因として PL に関する物理メカニズムが不透明であることがあげられる。ペロブスカイトの持つ高い量子効率とホストゲスト構造という特異な結晶構造の影響で、複雑な光学プロセスが形成されており、その解析は容易ではない。また、励起強度が増すと、励起キャリアが基底状態に戻る際に第三のキャリアを励起するオージェ再結合といった過程も確認されている。非輻射な過程なため、光学冷却実現にむけては弊害となる現象と考えられているが、定量的な評価は十分に行われていない。

PL の物理的メカニズムを解析することは、光学冷却の実現に向けた適切な条件を議論する上で不可欠である。そこで本研究ではキャリア

の挙動の数値モデルを構築し、PL における半導体内部の物理メカニズムの解明を目指す。

2. 複雑な発光機構とモンテカルロ法

2.1 フォトンリサイクリング (PR) 現象

励起したキャリアが再結合し、生成された光子は全て結晶外に取り出されるわけではない。結晶から取り出される前に再吸収される現象のことを自己吸収効果という。自己吸収された光子は再びキャリアを励起し、そのキャリアは再び光子を生成する。図 3 のように光子の生成と吸収を繰り返す現象をフォトンリサイクリング (PR) 効果という。図 4 は EQE の内部量子効率 (IQE) 依存性をシミュレーションした結果である。IQE は励起したキャリアが輻射再結合する確率であり、結晶品質等により決定する。IQE が低い領域では、非輻射再結合が支配的な過程なため、PR 効果は光学特性にほとんど影響を与えない。一方で本研究では、高い量子効率は必須条件である。この領域では PR 効果が光学特性に大きく影響を与える。このように本研究のモデルでは繰り返す含む非線形な光学過程を考えなければならない。

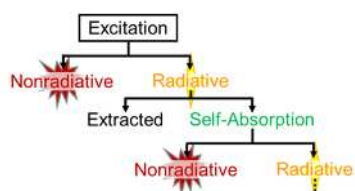


図 3 : PR 効果のイメージ図

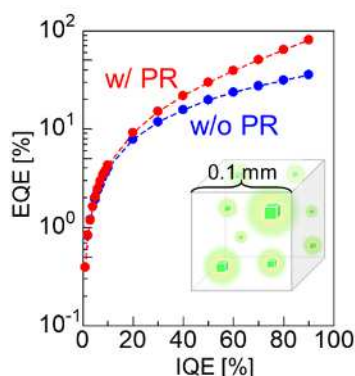


図 4 : EQE の IQE 依存性

2.2 ゲスト結晶の不均一性

ホストゲスト構造のゲスト材料であり、発光中心でもある CsPbBr₃ 量子ドットは、粒径・空間分布が不均一な状態で存在する。粒径が小さくなると、量子効果によりドットの遷移エネルギーが高くなる。そのため、各ドットにより遷移エネルギーは不均一な値をとると考えられる。受光・発光特性が粒径により変化するため、平均化したモデルでは実際の挙動を再現できない。

2.3 モンテカルロ法

説明したように光学過程の非線形性とパラメータの不均一性という 2 点により、本研究で扱うモデルは、解析的なアプローチで解くことが非常に困難となっている。そこで、本研究ではモンテカルロシミュレーションと呼ばれる、乱数を使って現実の問題を数値的に再現し、試行を繰り返すことで統計的に結果を予測する手法を採用した。例えば、今回の計算では、結晶に励起光子 1 つ照射し、試行を行い、結果を得る。また、1 つ照射し、その結果を得る。繰り返しの試行で得られた結果を足し合わせることで、冷却能を算出した。この方法では、各事象を逐次、確率過程としてシミュレーションするため、繰り返しを含む複雑な過程も再現可能である。また、試行ごとに分布に基づき、ランダムにパラメータを与えることで、ゲスト結晶の不均一性も自然に表現できる。しかし、精度の高い結果を得るためには試行回数を増やすことが必須であり、計算時間の増大がネックとなってしまう。

3. オージェ再結合の評価

励起強度を上げると、より多くの冷却ゲインを得られると考えられる。しかし、オージェ再結合により、ある領域から量子効率が低下し、冷却ゲインが低下する、もしくは加熱へと転換してしまう。これまでオージェ再結合は定量的

な理解は十分に行われてこなかった。これを評価することは、適切な励起光強度や冷却性能の上限などを評価することに繋がる。

本研究では、既に励起キャリアが存在するドットに、別のキャリアが励起した場合、オージェ再結合するというモデルを採用した。結晶中のある空間 V (体積 V [nm^3]) を考える。また、結晶を体積ごとに切り分けることにより、励起光照射面か裏面かなどの空間的異方性も解析可能である。 CsPbBr_3 量子ドットが体積比 1% で存在するとしているため、空間 V 中に存在する量子ドット数 N が求まる。

$$N = \frac{0.01 V}{\frac{4}{3} \pi \bar{r}^3} \quad (1)$$

$\bar{r}$ [nm] は量子ドットの粒径の平均値である。波長 532nm の励起光 W (強度 W [mW]) を結晶に照射すると考える。この時、任意時間 T [ns] あたりに照射されている光子数 X と W の関係は電子素量 e を用いて次式で表せられる。

$$W = \frac{2.33 e \times 10^{-3}}{T \times 10^{-9}} \simeq \frac{3.73 X}{T} \times 10^{-7} \quad (2)$$

$$T \simeq \frac{3.73 X}{W} \times 10^{-7} \quad (3)$$

ここで、モンテカルロシミュレーションを用いて $\text{CsPbBr}_3/\text{Cs}_4\text{PbBr}_6$ 結晶に X 個の光子を投入するという試行を行う。その結果、空間 V にてオージェ再結合せずに励起が起きた数を N_{ex} とする。この時、空間 V 中に存在する任意のドットが単位時間あたりにオージェ再結合せずに励起する確率 β [ns^{-1}] は、

$$\beta = \frac{N_{\text{ex}}}{NT} \quad (4)$$

となる。励起状態から基底状態に遷移する時間であるキャリア寿命 τ [ns]を用いると、任意のドットが基底状態にいる確率 η_x は次のようになる。

$$\eta_x = \frac{1}{1 + \beta \tau} \quad (5)$$

CsPbBr_3 ナノ結晶が全て基底状態にいるという

状態からシミュレーションを開始した場合に求まる β の値は定常状態における値と異なる。照射直後は元々キャリアが存在するといったことが無いため、吸収された光子はオージェ再結合を経由することなく、再結合する。つまり、定常状態と比べて基底状態からの励起が多くなる。そのため、ナノ結晶が全て基底状態にいるとして求められる β の値は高くなり、吸収された光子が基底状態のナノ結晶に吸収される確率は低くなる。ここで求められた確率を元にもう一度、 X 個の光子を投入するという試行を行う。その結果得られる値を元にもう一度といった用に繰り返していけば、目的の値に収束していくと考えられる。

図 5 は 10 W の励起光を照射するとし、 $X = 10^6, 10^8$ と設定し、 $1/(1 + \beta \tau)$ を求める計算を各々 100 回繰り返した結果である。ただし、計算コストを削るために、光取り出しや吸収の空間的な異方性は考えず判定しており、空間を切り分けることなく一様にオージェ再結合の影響を計算している。

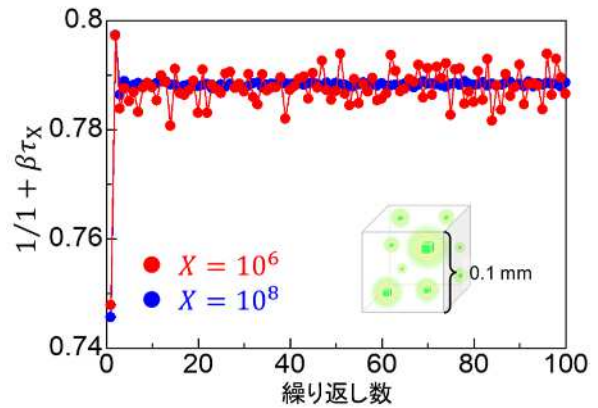


図 5 : $1/(1+\beta)\tau$ の収束結果

試行回数が少ない場合は乱数による誤差の影響も大きく、なかなか収束しないことが確認された。正確に求める為には十分大きな X で複数回試行を行うことが必須である。しかし、計算時間が増大してしまうため、オージェ再結合のシミュレーションを現実的な時間内で収束させることは厳しかった。

4. 大規模計算による計算時間の短縮

4.1 並列計算

3 章にて説明した計算時間の増大という課題を解決するために、大規模計算システムを利用した。モンテカルロ法では、各光子が独立して計算されるため並列化による高速化との相性が良い。計算を組み立てるにあたっては、各試行が独立した構造を維持できるように注意した。独立したスレッド構造にすることで、スレッドにおいて他スレッドの結果待ちによる遅延が発生しないようにした。具体的には、各スレッドに結果を一時保存するバッファを用意することで書き込み競合を回避するなどといったことである。また、乱数の生成もスレッド毎で管理することで、乱数系列の重複を回避し、試行回数を確実に稼げるように注意している。

図 6 は $X = 10^4$ の試行を 1 回繰り返す計算に対する強スケーリングを行った結果である。計算時間の短縮が確認され、計算時間と並列化数は反比例の関係であり、理想的な高速化が行えたと考えている。

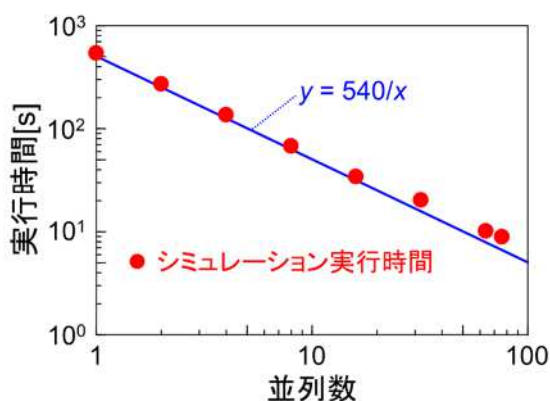


図 6：強スケーリングの結果(1 ノード)

4.2 オージェ再結合の評価

計算時間が短縮したことにより、オージェ再結合のシミュレーションを現実的な時間内で収束させることが可能となった。図 7 は長辺が 10 mm、短辺が 0.1 mm の板状の結晶を想定し、励起光強度を変化させたときの冷却効率 COP (Coefficient Of Performance) を求めたもので

ある。一辺が 0.01 mm の立方体状の空間に切り分けてキャリア密度の空間異方性も考慮している。励起強度が増加すると徐々に冷却効率が低下し、その結果得られる冷却ゲインが減少することが分かる。このように、各条件下で適切な励起光強度や冷却性能の上限などを評価することが可能となった。

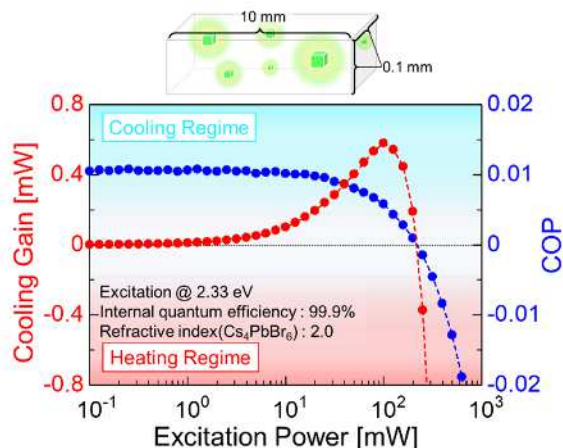


図 7：冷却ゲインおよび COP の励起光強度依存性のシミュレーション結果

5. おわりに

オージェ再結合を含めたモデルによるモンテカルロシミュレーションについての研究を行った。オージェ再結合を評価するためには莫大な試行回数のシミュレーションを行う必要があり、時間内で収束させることは厳しかった。そこで、大規模計算機を用いて計算時間の短縮を行い、各条件下で適切な励起光強度や冷却性能の上限などを評価することが可能となった。

参考文献

- (1) Y. Kajino et al., Phys. Rev. Mater. 6, L043001 (2022).
- (2) Y. Yamada et al., NANO LETT. 24, 11141 (2024).
- (3) L. Liao et al., Crystals. 11, 1132 (2021).