

【助成 41-16】

ポラリトン効果を設計指針とした新規アンチストークス発光材料の開発

研究者 千葉大学大学院理学研究院 教授 山田泰裕

〔研究の概要〕

本研究では、高効率なアンチストークス光学冷却の実現を目指し、ポラリトン共鳴を活用した新たな材料設計指針を提案した。具体的には、強いポラリトン効果と高い発光効率を兼ね備えた 2 次元層状ペロブスカイト(フェニルアンモニウムヨウ化鉛: PEA_2PbI_4) 薄膜の作製に取り組み、ホットキャスト法によって膜厚を数百 nm 程度で制御する技術の確立に成功した。また、作製した試料の光学特性を評価し、電子-フォノン相互作用の指標である steepness parameter が従来の 3 次元ペロブスカイトに匹敵することを確認し、有望な光学冷却材料であることを示した。一方で、膜厚に依存する光学特性の変化は観測されておらず、膜厚が均一な高品質薄膜の作製技術の確立が今後の課題として残る。

〔研究経過および成果〕

本研究の最終的な目標は固体光学冷却の実現と高効率化である。固体における光学冷却では、アンチストークス発光(励起光よりも高エネルギーの発光)を用いた手法が提案されている。アンチストークス発光の効率が100%であれば、光吸収とそれに続く発光を通じて物質はエネルギーを失い、温度が低下することになる。このようなアンチストークス光学冷却は希土類イオンをドープした結晶で盛んに研究が行われているが、より光吸収が強く大きな冷却パワーが期待できる半導体での光学冷却に期待が集まっている。その実現には 100%近い発光効率と強い電子-フォノン相互作用が要求される。

申請者らはこれまでに、ハロゲン化金属ペロブスカイト量子ドットを用いた室温から約 10°Cの光学冷却を実証した [Y. Yamada et al., Nano Lett. 14, 11255, 2024; Y. Yamada et al., (in preparation)]。しかし、高密度励起下ではオージェ再結合により発光効率が低下し、冷却パワーの上限が生じることも確認された。こ

の冷却限界は量子ドットが全方向に強く閉じ込められた系であることに由来している。そのためバルク結晶や薄膜試料のように閉じ込め効果の小さい物質系が望ましいが、これらの系では発光効率を 100%近くにするには大きな困難があり、その解決策として本研究提案であるポラリトン共鳴による発光効率の向上

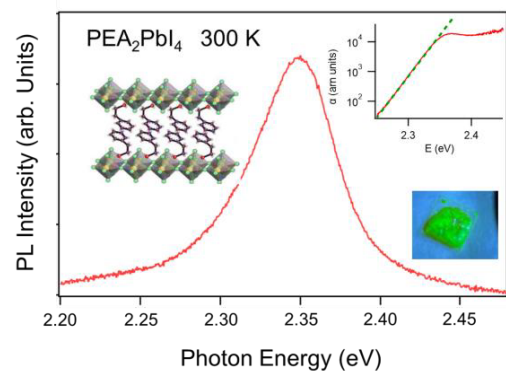


図 1 PEA_2PbI_4 の 300 K における発光スペクトル。挿入図は結晶構造の模式図(左)と UV 照射下での薄膜の緑色発光の様子(右下)、van Roosbroeck-Shockley 変換による吸収スペクトル。点線はアーバック則によるフィッティング。

を検討した。

本研究では、強いポラリトン効果を示すことで知られる Ruddlesden-Popper 型ハロゲン化金属ペロブスカイト(2 次元ペロブスカイト) PEA_2PbI_4 に着目し、膜厚制御技術の開発と光学応答の解析を行った。初めに、ディップコーティング法を試みたが、溶液の表面張力の影響で均一な膜形成が困難であることが判明した。そこで、ホットキャスト法を導入し、加熱基板上で溶液を徐々に蒸発させることで、薄膜を作製することに成功した。原子間力顕微鏡測定により膜厚は約 400 nm とポラリトン共鳴効果の観測にほぼ理想的な厚さであることが分かった。膜厚は溶液濃度や基板温度によって制御することができる。また、基板の濡れ性を向上させることで、より高品質な薄膜の作製が可能であることが分かった。

作製した PEA_2PbI_4 薄膜は、青色レーザー励起下で強い緑色発光を示し(図 1)、顕微発光スペクトルの解析により自由励起子の寄与が明確に観測された。van Roosbroeck-Shockley の関係式を用いてスペクトル形状を解析した結果、アーバックエネルギーは約 16 meV、電子-フォノン相互作用の強さを示す steepness parameter は 1.5 程度と見積もられた。これらの値は、光学冷却が実証されたペロブスカイト量子ドットに匹敵し、 PEA_2PbI_4 がアンチストークス光学冷却材料として有望であることを示唆している。

膜厚の異なる試料に対しても光学特性を評価したが、ポラリトン共鳴による光学スペクトルの明確な変化は観測されなかった。この結果は、膜厚の均一性が十分に制御されていない可能性を示しており、より高品質な薄膜作製技術の確立が必要であることを示唆している。今後は、膜厚の精密制御方法を確立し、高品質薄膜を用いたアンチストークス光学特性の評価

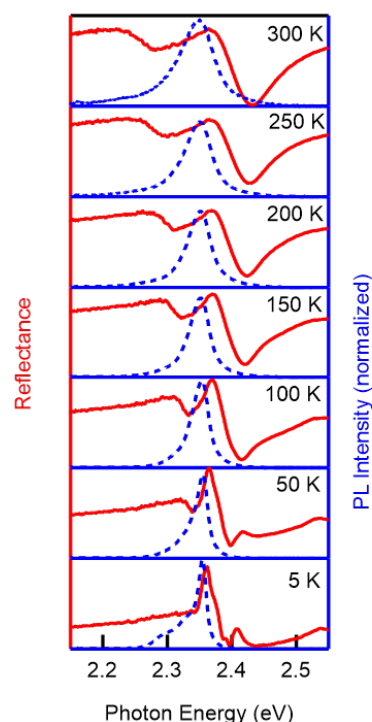


図 2 発光及び反射スペクトルの温度依存性

や、時間分解分光測定による再結合寿命の測定を進める予定である。

本研究により、ポラリトン共鳴を活用した高効率なアンチストークス発光材料の開発に向けた基礎的知見を得ることができた。今後、さらに薄膜品質を向上させ、ポラリトン共鳴を最適化することで、光学冷却の効率向上を目指す。