



ペロブスカイト量子ドットを用いた半導体光学冷却

光による冷却と聞けば原子気体のレーザー冷却が思い浮かぶ。この手法はドップラー効果を利用して個々の原子の重心運動を“光の圧力”によって止め冷却を実現しているの、固体には適用できない。固体を光で冷却する手法としては、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―を用いた方法がある。アンチストークス発光の発光効率が100%近ければ、光励起と発光の過程で物質はエネルギーを失い、冷却されることになる。アンチストークス発光冷却はすでに希土類をドーブした結晶で実現されているものの、弱い光吸収のために冷却パワーが上げられないという問題があった。そこで光吸収の強い半導体で光学冷却が期待されてきたが、半導体では100%近い発光効率とアンチストークス

発光を両立する材料がなく、冷却の実現は困難であった。

ハロゲン化金属ペロブスカイトは、太陽電池・発光デバイス材料として脚光を浴びる新材料であるが、強い電子-フォノン相互作用によって高効率なアンチストークス発光が生じる。強い欠陥耐性を持つため発光効率も高いことから、半導体光学冷却の有力候補であった。我々は、安定性と発光効率を向上させるためにペロブスカイト量子ドットをホスト結晶内に埋め込んだドット・イン・クリスタル構造に着目し、光学冷却の実現を目指した。はじめに基礎的なアンチストークス発光特性の評価から、発光効率が97%以上であれば原理的に冷却が可能であることを見出した。また、励起光強度を上げるとオージェ再結合によって発光効率が下がり、冷却が阻害されることも明らかにした。これは光学冷却には最適な励起光強度があることを意味している。時間分解発光測定による再結合レートの定量評価から、最適な励起光強度やその時の冷却パワーの上限を計算した。この結果を基に、

砕いた数ミクロンのドット・イン・クリスタル型ペロブスカイトに対して最適な励起光強度・波長で冷却を試みたところ、10分程度で室温からおおよそ9℃の温度低下を実現した。励起光強度を上げると冷却から加熱へのクロスオーバーが起こることも観測され、オージェ再結合による影響が実証された。

本研究の結果は半導体光学冷却における冷却能力の決定要因を明らかにし、冷却効率の改善に向けた知見を与えるものである。冷却能力が実用レベルまで向上できれば、光エネルギーの有効活用に加え、非接触での無振動・無冷媒冷却のようなユニークな応用が期待される。

千葉大学大学院理学研究院 物理学研究部門 教授 山田泰裕

連絡先 〒 263-8522 千葉県千葉市稲毛区弥生町1-3

E-mail: yasuyamada@chiba-u.jp

URL: <http://physics.s.chiba-u.ac.jp/ssphoto/>

[2024年11月1日]

塩化物におけるマルテンサイト相変態と特異な柔らかさの発見

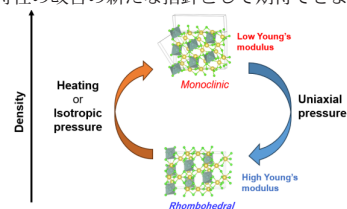
ユニークな特性を持つ相変態と機械的特性の関連は、科学の重要な進歩に貢献します。約半世紀前、ガーヴィーらは、“Ceramics steel?” [Nature 258, 703-704 (1975)] において、セラミックスの相変態による高靱性を報告し、部分的安定化ジルコニアの例外的な靱性は、準安定な正方晶カルシウムドーパド酸化ジルコニウムからのマルテンサイト変態に起因することを発見しました。加えられた応力によって引き起こされた著しい体積膨張を伴う相変態は、セラミックス中のクラックの伝播を妨げ高靱性を発現します。このメカニズムは、歯科や機械的コーティングなど幅広い用途に利用されています。しかし、他のジルコニウム類似の酸化化物材料については、半世紀にわたる研究にもかかわらず、部分安定化ジルコニア以外は実用化されていません。

本研究では、三元系塩化ナトリウム、単斜晶 Na_3YCl_6 において、一軸加圧によって引き起こされるマルテンサイト変態を発見しまし

た。そのメカニズムを、ダイヤモンドアンビルセルを用いた放射光 XRD 実験と、超格子モデルを用いた計算によって調査しました。その結果、相変態は長距離原子拡散を伴うことなく進行し、等方的な圧力ではなく異方的な応力によって引き起こされること、及び相変化に伴い巨大な異方的な体積膨張が起こることを明らかにしました。圧粉体のインデンテーション試験により圧粉体の機械的性質を調査した結果、単斜晶 Na_3YCl_6 は塩化ナトリウム (NaCl) や有機金属ペロブスカイト ($\text{CH}_3\text{NH}_3\text{PbCl}_3$) よりも著しく柔らかいことが明らかになり、上記のマルテンサイト変態によって特異的な機械的性質が発現していることを提案しました。

本研究で発見された相転移と機械的性質は、半世紀前に発見された部分安定化ジルコニアのメカニズムと類似していますが、高いイオン性を持つ塩化物でこのような相変態や機械的特性を示すことは驚きでした。本発見は、高いイオン性を持つ結晶や単斜晶などの複雑な構造を持つさまざまな非酸化化物材料もマル

テンサイト変態による優れた機械的特性を示す材料となりえることを示唆しており、本研究で提示した計算化学のフレームワークを用いることで材料探索を効率的に行えることが期待できます。また、ハロゲン化物材料は、高効率の太陽光発電や次世代の全固体電池として盛んに研究されており、これらの機械的特性の改善の新たな指針として期待できます。



北海道大学、准教授、三浦章

連絡先 〒 060-8628 北海道札幌市北区北13条西8丁目北海道大学大学院工学研究院 amiura@eng.hokudai.ac.jp

[2024年11月1日]

放射率可変素子における量産プロセスの確立

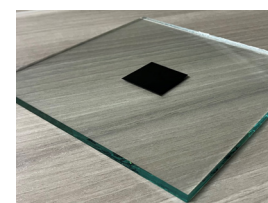
Niterra グループ 日本特殊陶業は、低温側で低放射率を示し、高温側で高放射率を示す放射率可変素子 (Smart Radiation Device, 以下 SRD) の量産プロセスを確立した。

SRD は、ペロブスカイト型化合物である $\text{La}_x\text{Ca}_{9-x}\text{Sr}_{1-x}\text{MnO}_3$ から構成されるセラミックスで、室温付近で金属―絶縁体転移を起こす。低温では金属的な振る舞いにより低放射率を示し、高温では絶縁体的な振る舞いにより高放射率を示す。

熱伝達のプロセスには、熱放射、熱伝導、対流の3つがあるが、真空の宇宙空間においては宇宙機からの熱放出は主に熱放射に依存する。そのため、SRD を宇宙探査機の放熱面に適用することで、低温では内部の熱放出を抑え、高温では効果的に熱を放出し、探査機内部の温度を適正範囲に保つことができる。

従来、SRD の作製では組成の均一化が難しく、複雑な作製プロセスが必要だったため、量産化が困難であった。そこで、長年にわたりセラミックスの量産プロセスで培った知見を活かし、粉砕混合条件および仮焼 (混合した原料に熱を加えて目的の組成を得るプロセス) の条件を最適化することで、簡便かつ量産可能な作製方法を確立した。また、厳密な組成制御により、金属―絶縁体転移温度を-20℃から+20℃まで制御できるようにした。さらに、大面積化を図り、プレス成型法からキャストによるグリーンシート成形法を用いることで最大100 mm × 100 mm、厚み0.3 mmの焼成体を得ることに成功した。

今後は、得られた素子を宇宙探査機用途にとどまらず、多様な分野の顧客に提供し、製品化を目指す予定である。



画像中央の黒板がSRD素子 (□ 30 mm × 30 mm, 厚み0.150 mmへ加工)

連絡先

日本特殊陶業株式会社 科学研究所 木村健志

Email: takeshi.kimura@niterragroup.com

〒 485-8510 愛知県小牧市大字岩崎 2808

[2024年11月1日]