

令和4年度 第39回学術講演会

熱マネージメントに向けた酸化物半導体ナノ粒子の光熱制御 と透明反射遮熱技術への展開

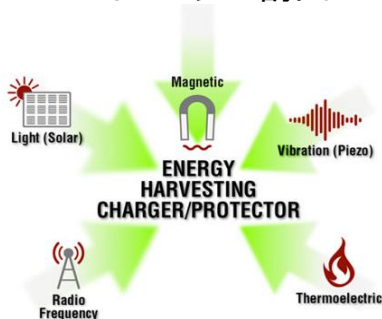
東京大学大学院工学系研究科
電気系工学専攻
バイオエンジニアリング専攻

松井裕章

エネルギーに関する研究分野

*エネルギーの有効活用

✓エネルギー創出



<https://www.maximintegrated.com/jp>

✓エネルギー蓄積



<http://bellona.org/news/future-energy-system/>

✓省エネルギー



<http://www.eandselectric.com/index>. <http://www.aliexpress.com/>

✓エネルギー集積



*省エネルギー技術

ZEB・ZEH分野 (ZEB: ゼロエネルギービル、ZEH: ゼロエネルギーハウス)

- ・住宅・ビル内の空調・照明システム
- ・窓への遮熱制御 (Low-E技術)
- ・再生可能エネルギー
- ・エネルギーマネジメント
- ・環境・緑地化の推進

*透明反射遮熱フィルムの創出



Toyota Co. Ltd.

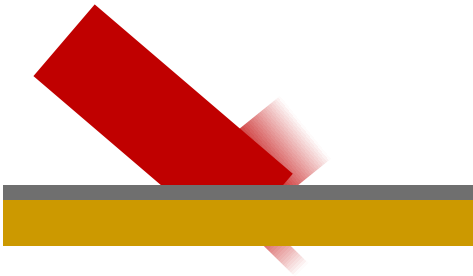
快適な室内環境を目指して

遮熱と断熱の違い

「遮熱」…太陽による日射を吸収しないようにすること

「断熱」…伝導、対流や放射による熱移動を防ぐこと

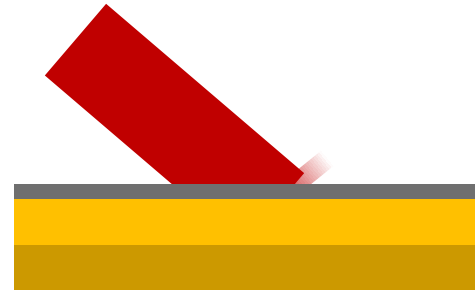
*遮熱の概念: Thermal-shielding



太陽光が窓や構造物で熱になりにくい
(熱となる光を大気中に反射する)

屋内に伝わる
熱の絶対量が少ない

*断熱の概念: Heat-insulating



太陽光が窓や建材物で熱になる
が屋内へ伝わるスピードが遅い

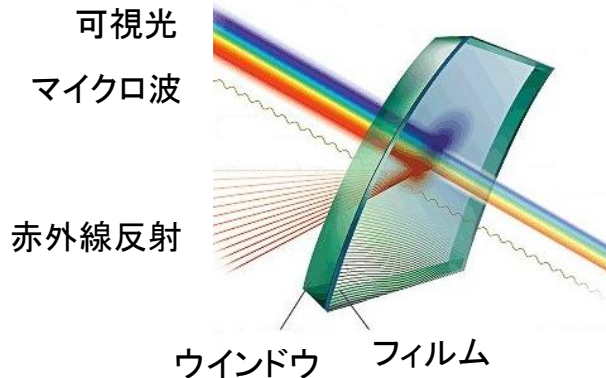
屋内に伝わる
熱量が少ない

ZEVに向けての熱マネージメント

次世代車に向けた反射による熱制御技術への展開
 “Window and vehicle body: all light reflections”



✓ 反射ボディー
 (TOYOTA: 2017)



“可視・電波透過性を持つ赤外反射遮熱フィルム”

*ADAS: Auto-driving assist-systems



✓ 可視・近赤外光による昼夜間モニターリング



Vehicle: EV/PHV

✓ Cruising distance
 and air conditioning



*ETC: (~ 5.8 GHz)



*ITS: 道路交通情報システム
 traffic system (~ 0.8 GHz)



*IT/IoTに向けた透明アンテナ
 (~ 28 GHz 帯域:5G 通信に向けて)

幅広い光・電磁波域における光学制御



UV absorption



Visible transparency



IR reflection



EM transmission

遮熱応用技術に向けて

*課題: 幅広い光学域の制御

- ✓ 環境性の高い空間スペース
- ✓ 省エネルギーの貢献
- ✓ 健康と美容(生体への影響防止)

“次世代における車輛等の開発に向けて”

*熱マネジメント技術

高い可視透明性の実現

Trade-off
(Dead rock) ⇕

高い遮熱性能

Recycle

熱を変換して
利用する技術
熱電変換・排熱発電

Reduce

熱の使用量を
減らす技術
蓄熱・遮熱・断熱

Reuse

熱を
再利用する技術
ヒートポンプ

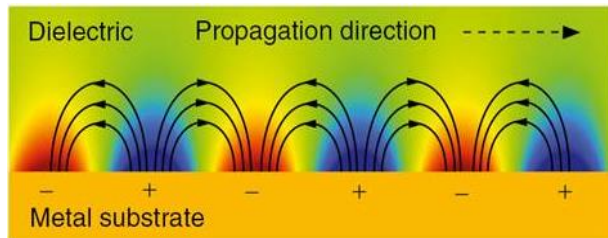
“課題解決: 本研究では酸化物半導体の表面プラズモン技術を応用”

*反射型の近赤外熱線遮断技術の開発

プラズモニクス: 反射遮熱技術に向けて新しいコンセプト

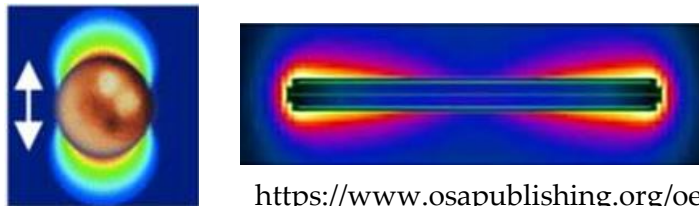
“金属から酸化物半導体材料へ”

*Surface plasmons on metal films



<https://www.degruyter.com/view/j/nanoph.2017.6>

*Surface plasmons on nanoparticles (wires)



<https://www.osapublishing.org/oe/>

表面プラズモンとは？

“強く光局在した電磁波現象”



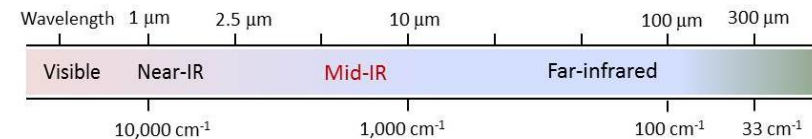
ナノ構造表面上への高い電場増強

FOCUS | COMMENTARY

Plasmonics in the mid-infrared

Ross Stanley

Plasmonics can be used to enhance mid-infrared sources, sensors and detectors for applications such as chemical sensing, thermal imaging and heat scavenging. The challenge now is to integrate these technologies in cost-effective, compact and reliable platforms.



Metals



Oxides

ZnO, VO₂ etc....

2D materials



*酸化物半導体材料

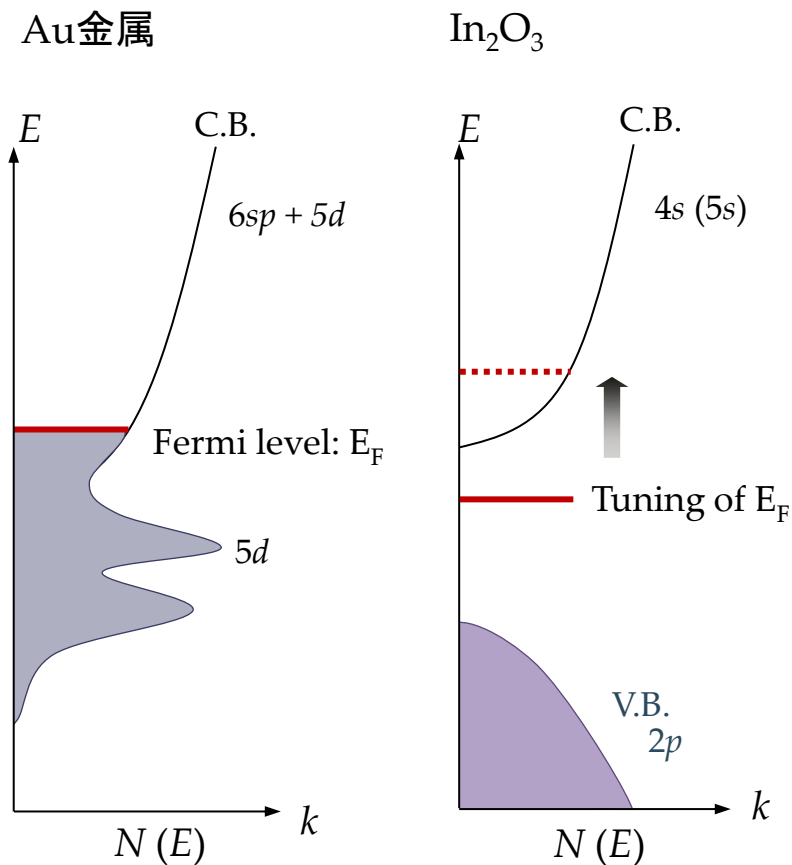
“赤外帯域における光局在へ”

*本研究の目的

酸化物半導体プラズモニクスを用いた
光熱制御とウインドウ応用への展開

酸化物半導体と金属材料の違い

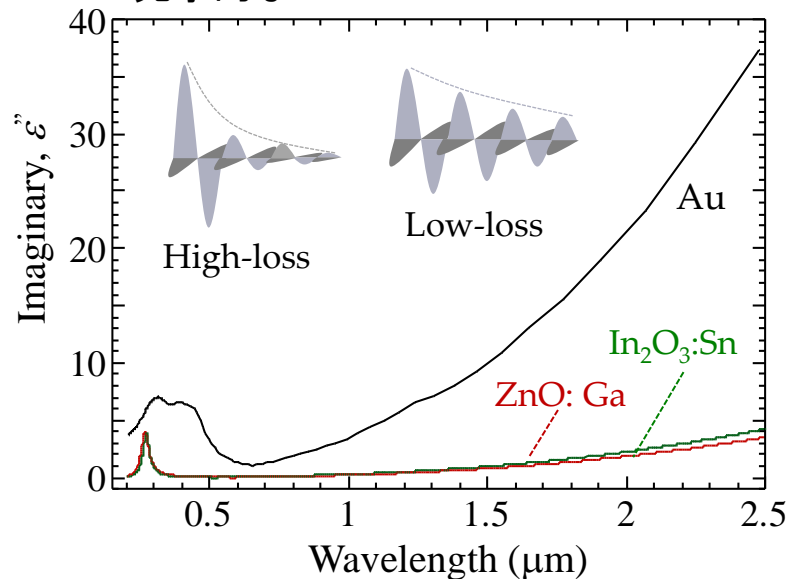
*電子バンド構造



“酸化物半導体は理想的なドレード成分”
 バンド間遷移 (Interband transition) が無い

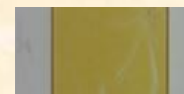
Appl. Phys. Lett. **105**, 041903 (2014).
Adv. Opt. Mater. **1**, 397 (2013).

*光学的なロス



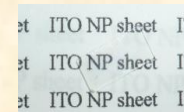
*Au 金属

$6sp + 5d$ 混成軌道
 近赤外域で高い光学ロス



*ITO, ZnO: Ga

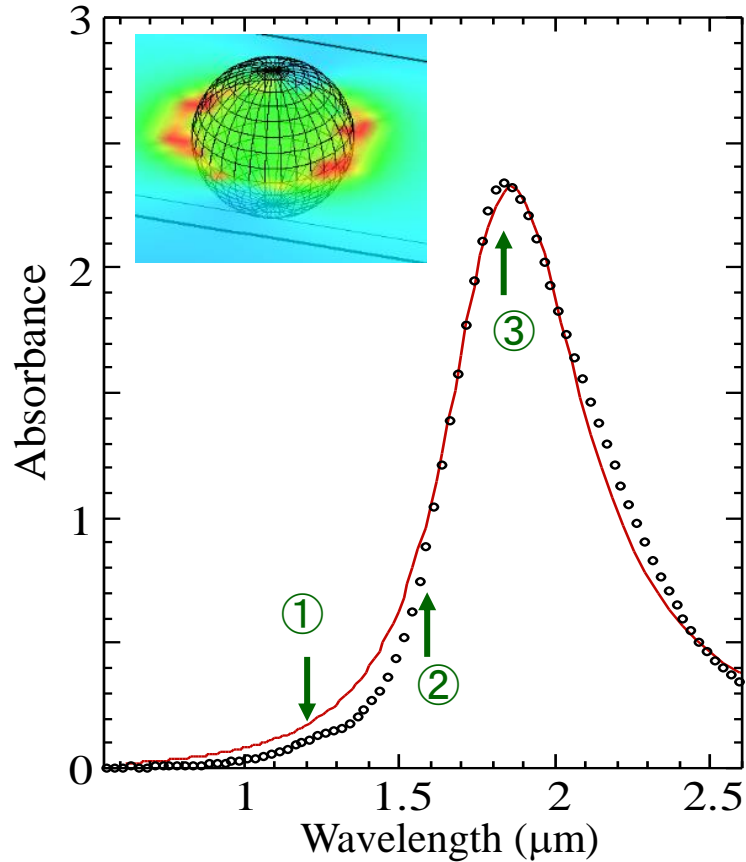
$4s (5s)$ 軌道
 近赤外域で低い光学ロス



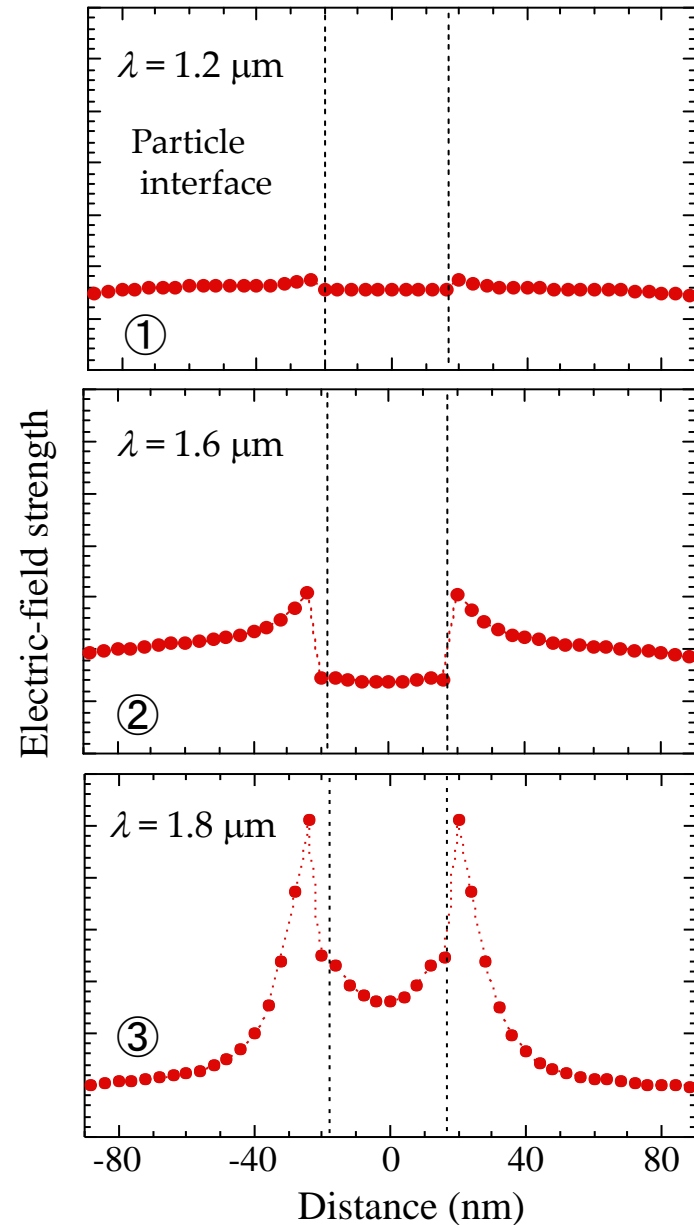
ITOナノ粒子の電場強度分布

“FDTD: 有限差分時間領域法”
(3次元電磁界計算)

ITOナノ粒子の光学応答



ナノ粒子表面近傍に強い電場増強を観測
(局在プラズモン励起)



In₂O₃:Sn (ITO) ナノ粒子の光学応答 “修正ミ理論の適用”

吸収 (σ_{abs}) と反射 (σ_{Ref}) の比率

$$\sigma_{\text{abs}} / \sigma_{\text{ref}} > 10^5 \text{ (ITO NP)}$$

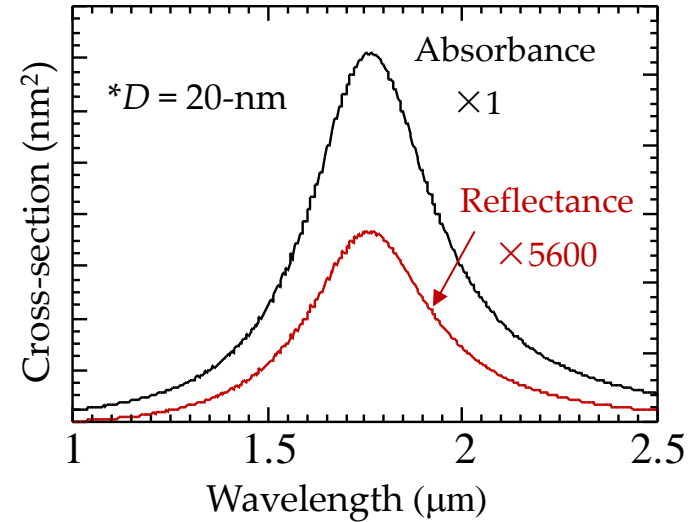
$$n_e: 1 \times 10^{21} \text{ cm}^{-3}$$

$$\sigma_{\text{abs}} / \sigma_{\text{ref}} > 10^2 \text{ (Au NP)}$$

$$n_e: 6 \times 10^{22} \text{ cm}^{-3}$$

ITOナノ粒子それ自体は反射が弱い
(完全吸収体に近い)

反射と吸収の関係



*Plasmon coupling at interparticle gaps

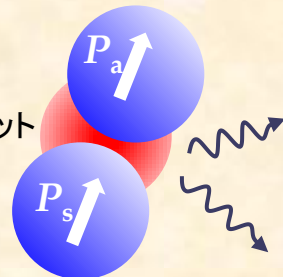
*単一プラズモン励起

*ギャッププラズモン励起



光電場増強

ホットスポット



光散乱

*光散乱(反射)強度 (I):

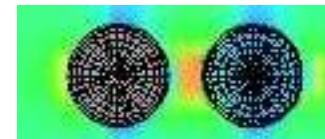
$$I \propto \left| (\vec{P}_p + \Delta\vec{P}_p + (P_a + \Delta P_a)) \right|^2$$

P : 双極子モーメント

ΔP : 双極子モーメントの変化



単一ナノ粒子

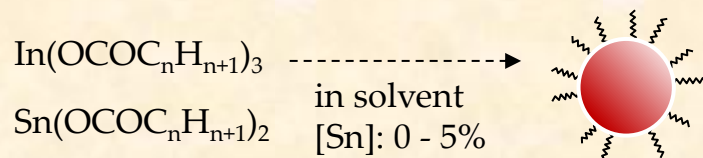


2粒子系ダイマー

ITOナノ粒子の合成とその特徴

*ITO: Sn-doped In_2O_3 ナノ粒子の化学的合成法

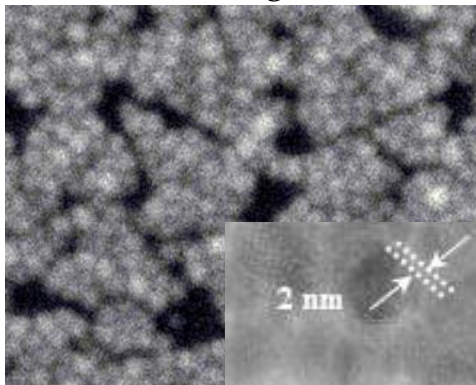
Metal-organic decomposition:



“カプリル酸(脂肪酸の一種)”

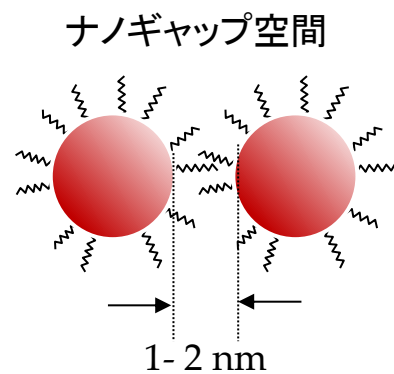


SEM/TEM images

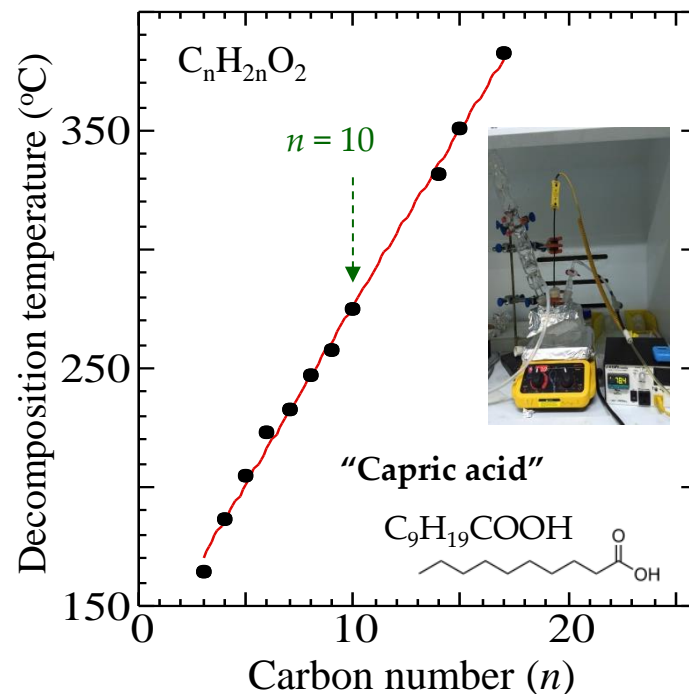


($T_a = 200^\circ\text{C}$ annealing)

H. Matsui *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **105**, 041903 (2014).



*脂肪酸の炭素数と分子長



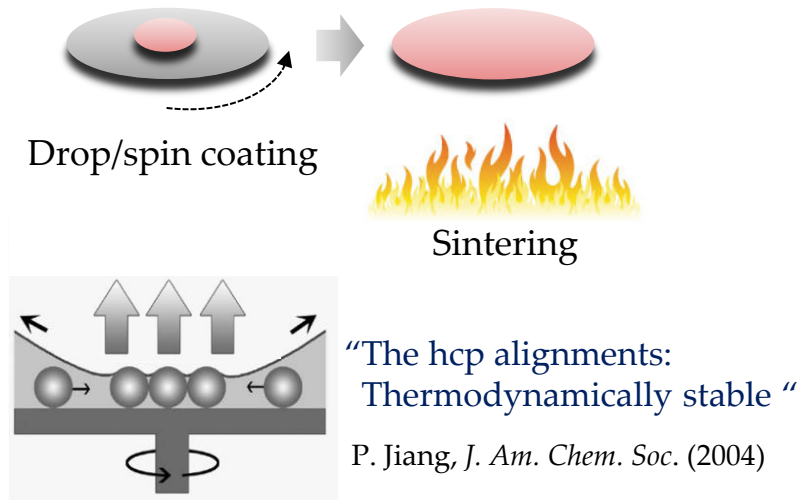
TG-DTA combined with TOF-Mass

*ナノ粒子間ギャップの形成

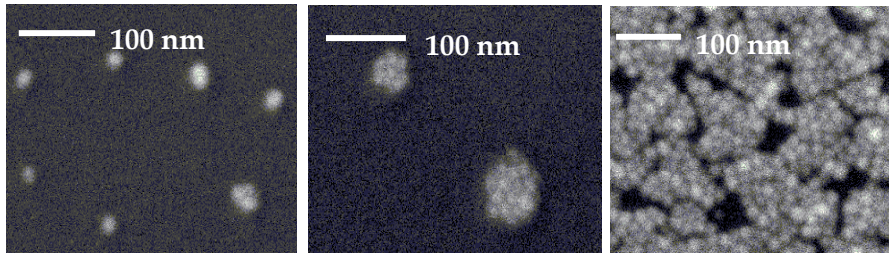
➡ “ナノ粒子間内の強い電場増強”

ITOナノ粒子: 2次元モノレイヤー

*スピンのコーティング法の適用



Surface SEM images: spin-coating



[Sol.] = 0.001%

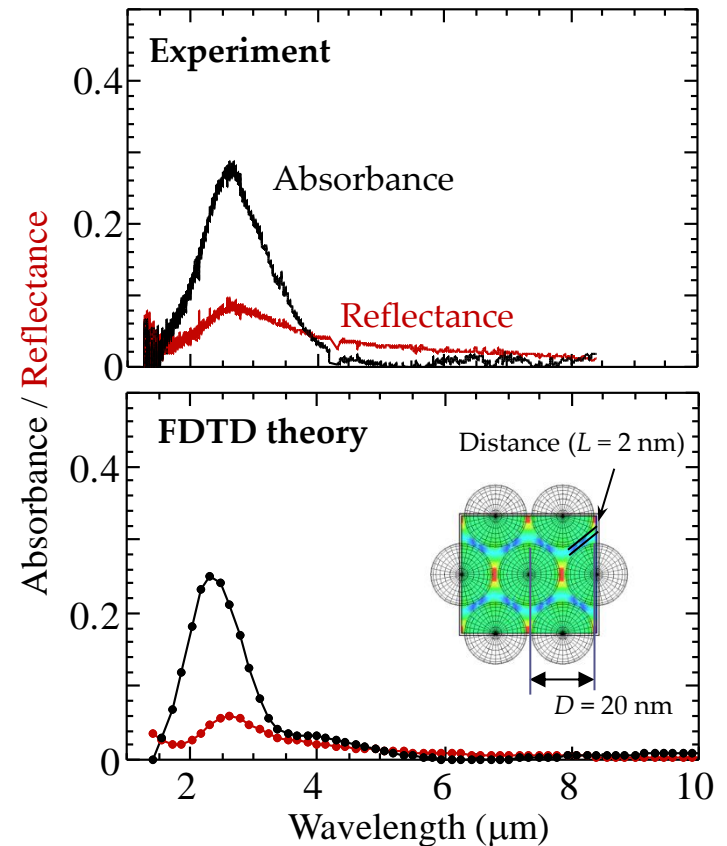
[Sol.] = 0.005%

[Sol.] = 0.05%

“単一ナノ粒子、クラスターそしてモノレイヤーへ”

ACS Appl. Mater. Inter. 8, 11749 (2016).

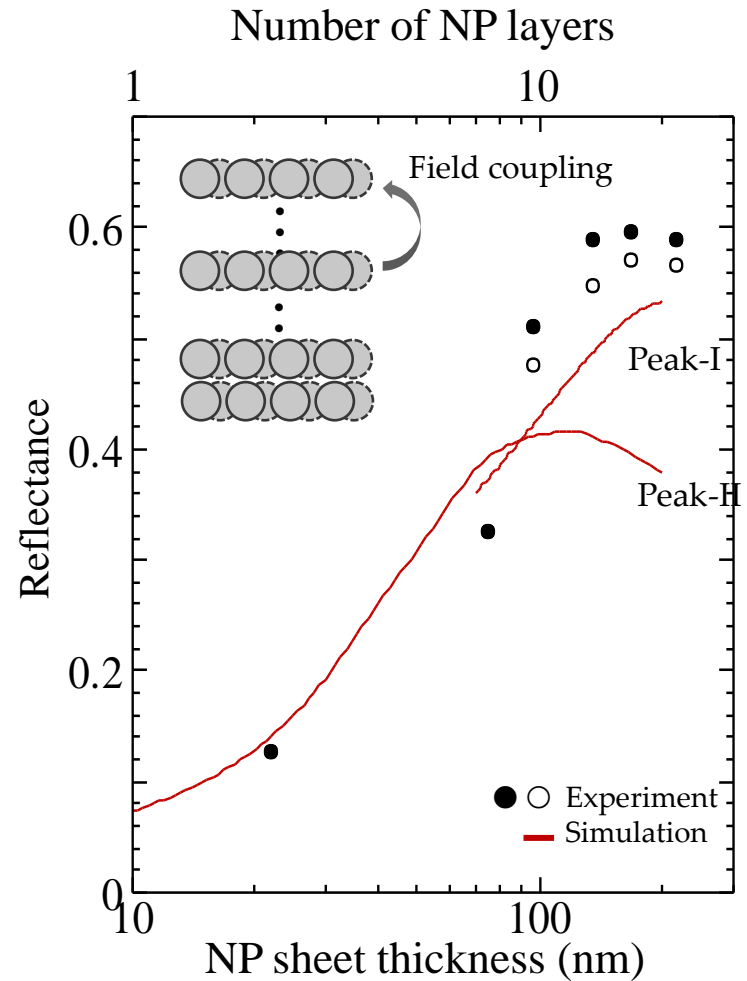
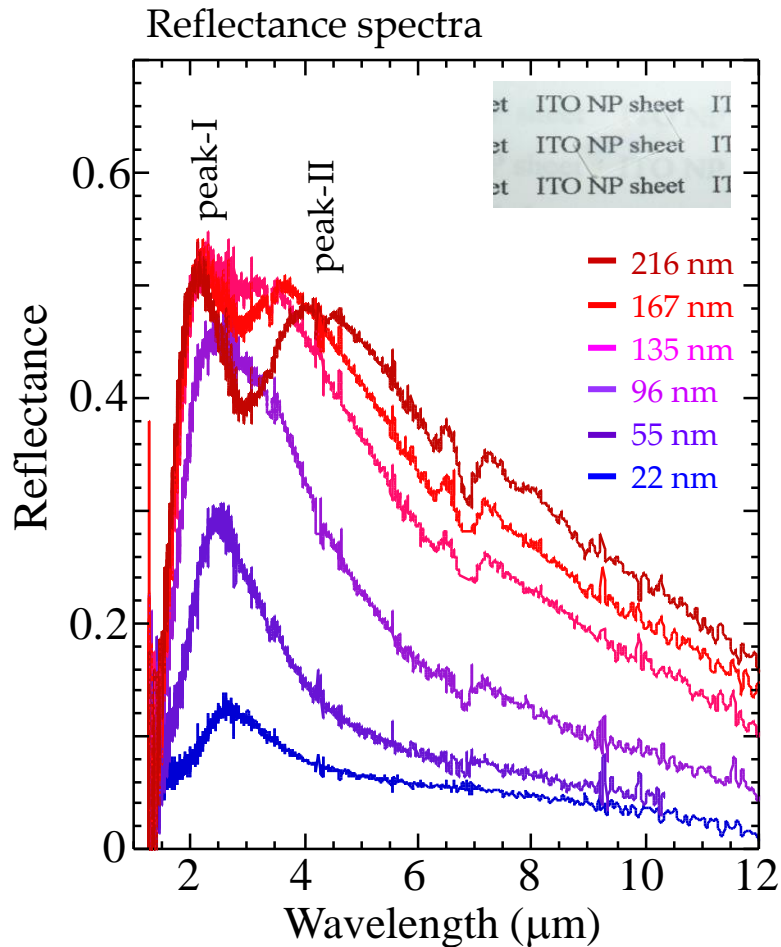
Monolayer sheet of ITO NPs



“プラズモンの2次元共鳴励起:
光吸収特性が支配的”

3次元積層制御されたITOナノ粒子薄膜：赤外域における光学応答

“赤外域で高い共鳴反射性能の観測”



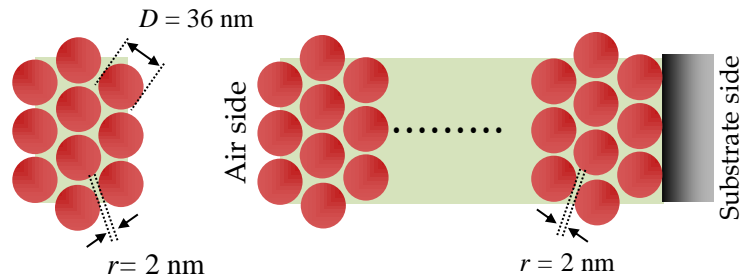
ITOナノ粒子薄膜内の電場及び電荷分布の可視化

“FDTD simulations”

“プラズモニック混成現象”

“In-plane”

“Out-of-plane”



*FDTD model:

- ✓ Hexagonally closed pack (HCP) structure
- ✓ Interparticle distance: $d = 2 \text{ nm}$
- ✓ Particle diameter: $D = 36 \text{ nm}$

プラズモン励起モード

Peak-I : 3D dipole mode

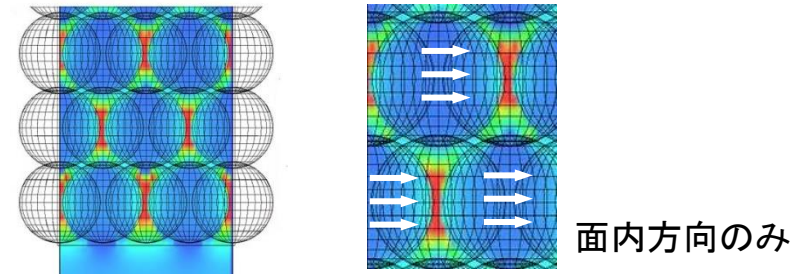
(Inter- and intra-layer coupling)

Peak-II : 2D dipole mode

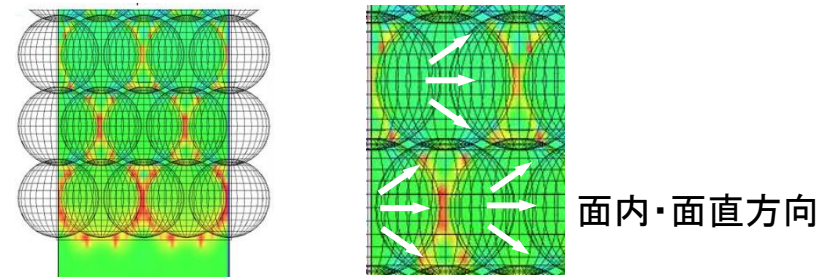
(Intra-layer coupling)

*Field and charge flows in ITO NP films

(i) Peak-II: 2次元的な双極子相互作用



(ii) Peak-I: 3次元的な双極子相互作用

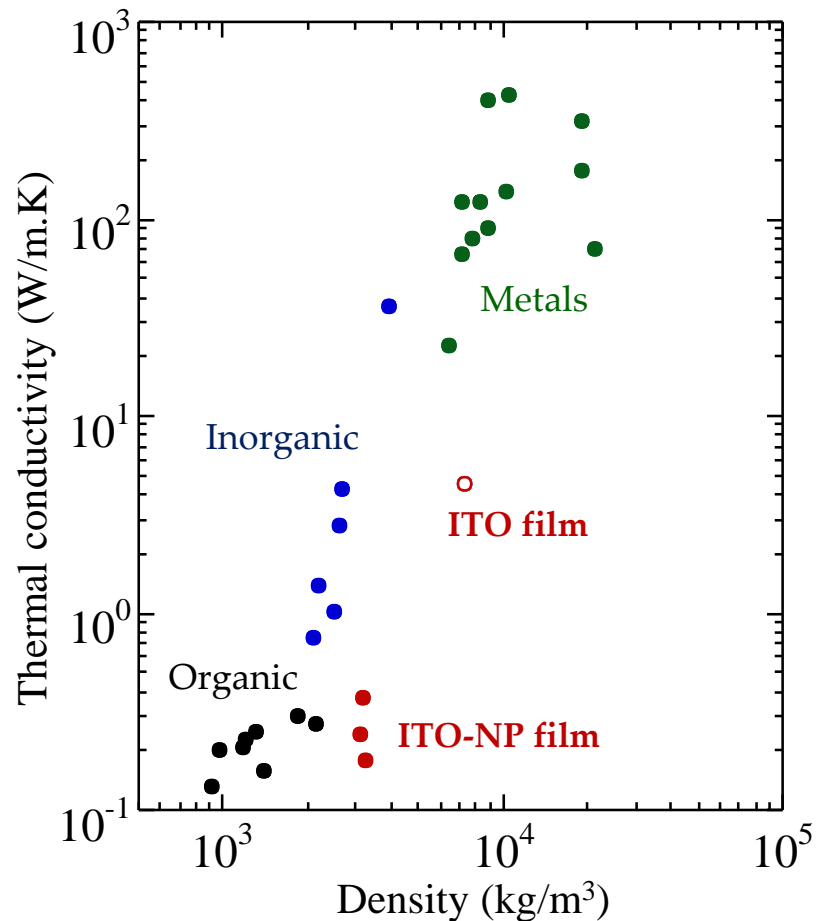
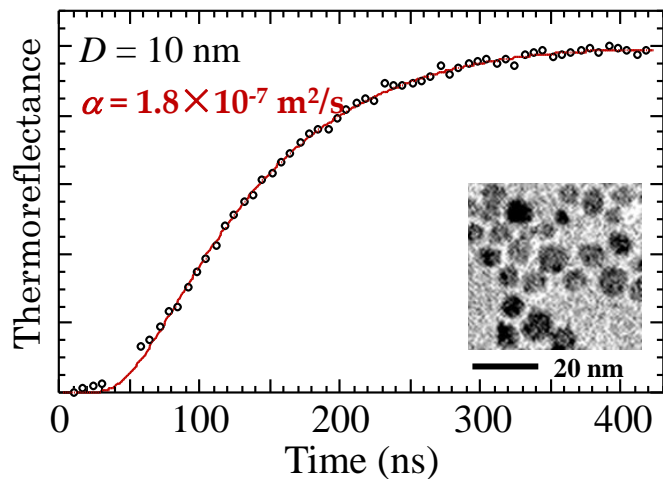
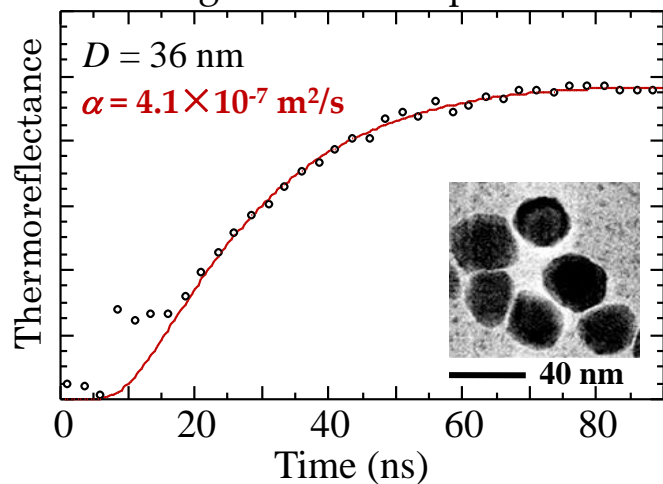


*赤外領域における共鳴反射について

“ナノ粒子間ギャップ内の強い電場増強”

ITOナノ粒子薄膜の熱輸送：低熱伝導率材料へ

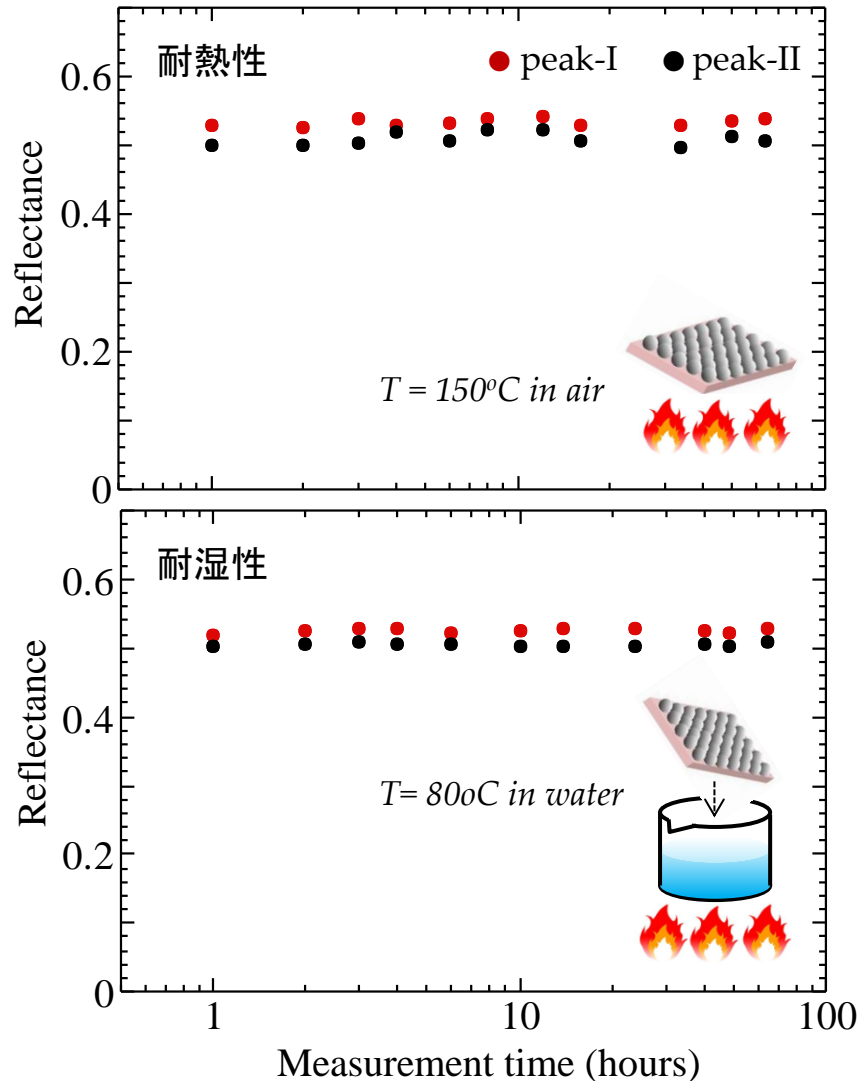
TDTR signals v.s. nanoparticle sizes



$\kappa \sim 0.17 \text{ [W/mK]}$ の低い有効熱伝導率が実現

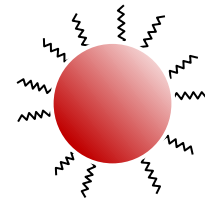
ナノ粒子薄膜の耐環境性(耐熱性及び耐湿性)

“High environment durability”

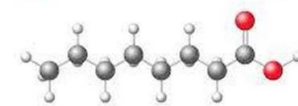


耐熱性と耐湿性

ナノ粒子の表面リガンド分子の特性



CH₃ 終端



C₁₀H₂₂O₂

ITOナノ粒子薄膜表面: 疎水性

*有機脂肪酸

“分子リガンドの熱分解温度: $T_d = 270-300^\circ\text{C}$ ”

分子リガンド制御:

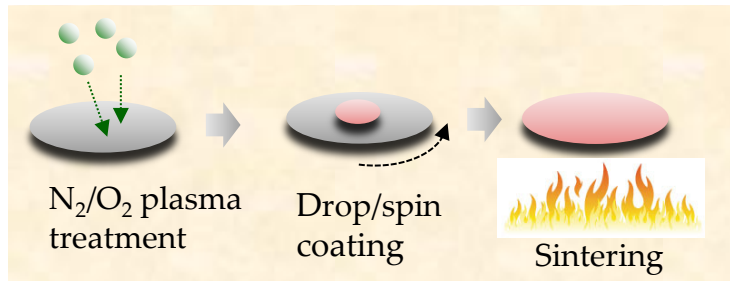
高い熱耐性と湿度耐性の獲得

ITOナノ粒子薄膜の赤外反射と機械的歪み

“一軸方向への引張り歪み:フレキシブル性能”

実験手法について

ITOナノ粒子薄膜の形成



*200 μm厚さのPDMSシート

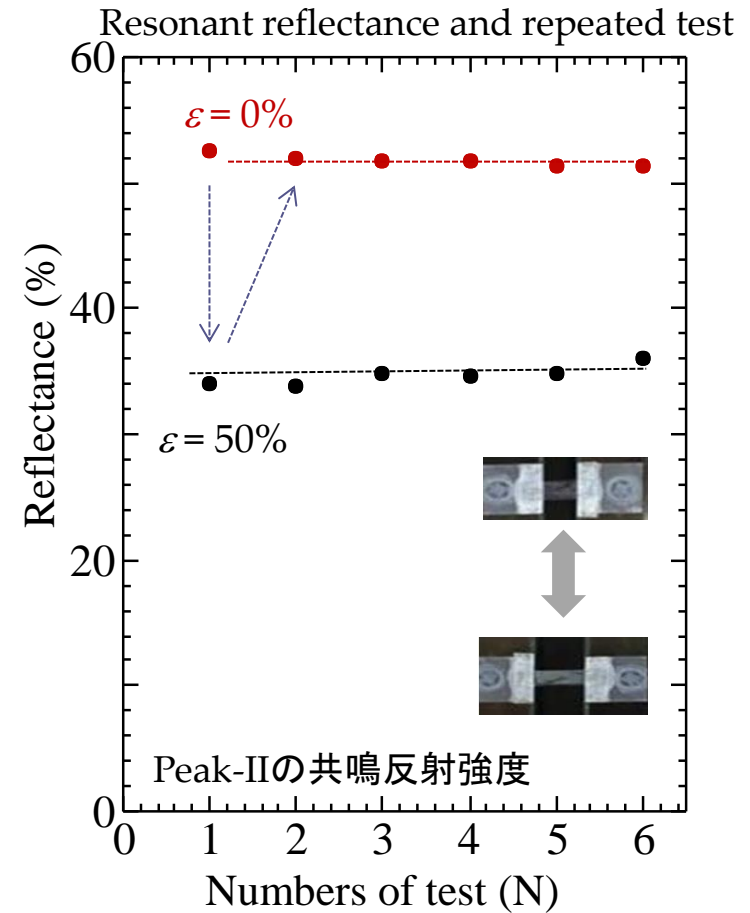
*ITOナノ粒子:有機金属分解(MOD)法

顕微赤外分光計測 (μ-IR)



$\Phi = 100 \mu\text{m}$
Spot fix

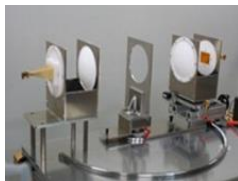
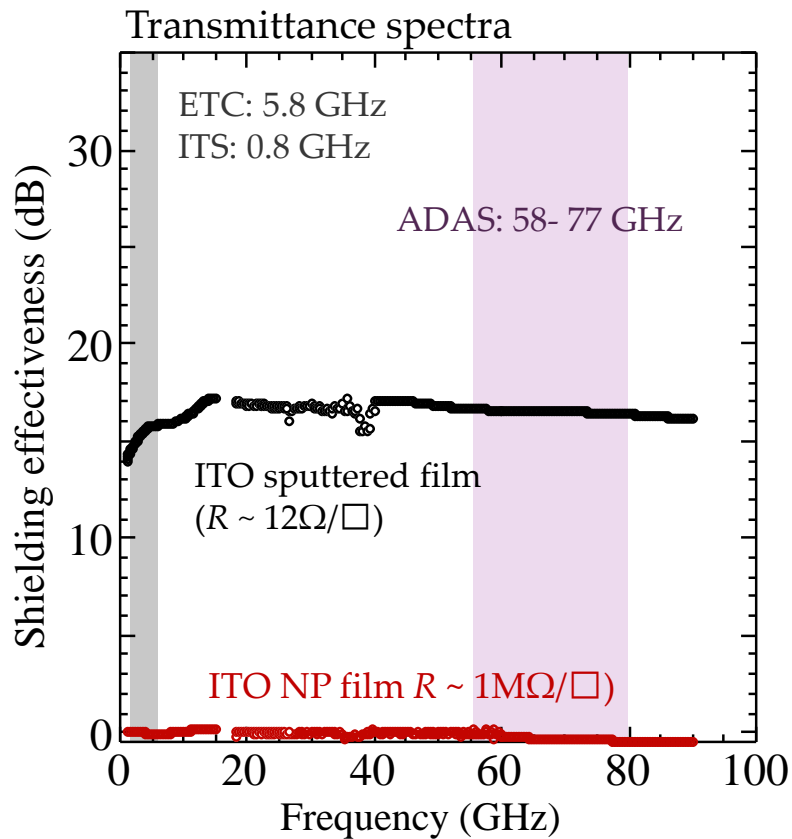
機械的試験
(一軸引張り試験)



共鳴反射強度:可逆的な応答を示す

GHzマイクロ波帯域の電磁波(電波)応答

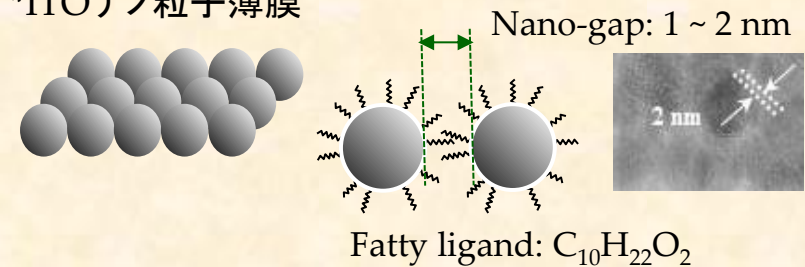
“完全な電波透過性”



Anritsu Corp.
Vector Network Analyzer
Broadband Test set 3739B

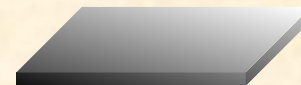
ACS Appl. Nano Mater. 1, 1853 (2018)

*ITOナノ粒子薄膜



$R > 1M\Omega/\square$

*ITOスパッタリング薄膜



$R \sim 30\Omega/\square$

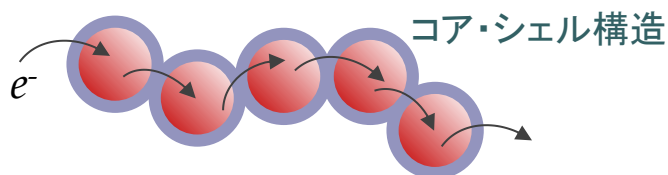
*高いマイクロ波透過性:

“ウインドウを通じての情報通信へ
(IT/IoT及び5Gデータ技術)

ウインドウ(窓)を通じての情報通信に向けた電波透過性の起源

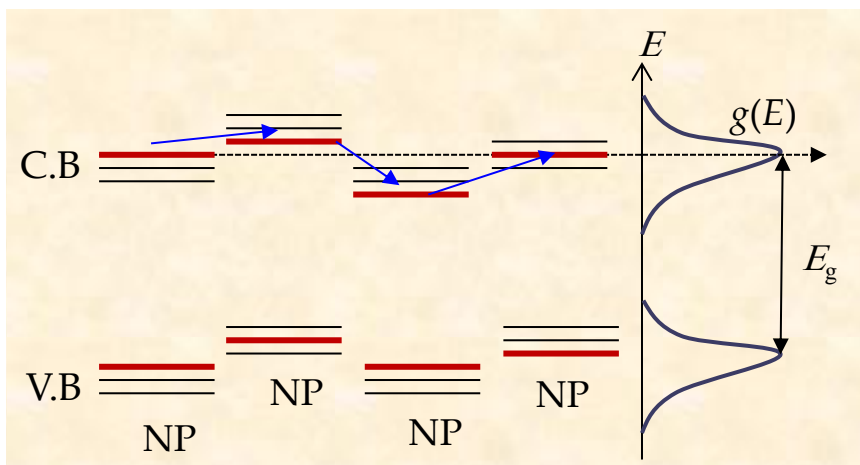
*マイクロ波帯域の電磁波制御

- ✓ ナノ粒子表面上の有機リガンド分子の形成
“ナノ粒子間の空間的分離”

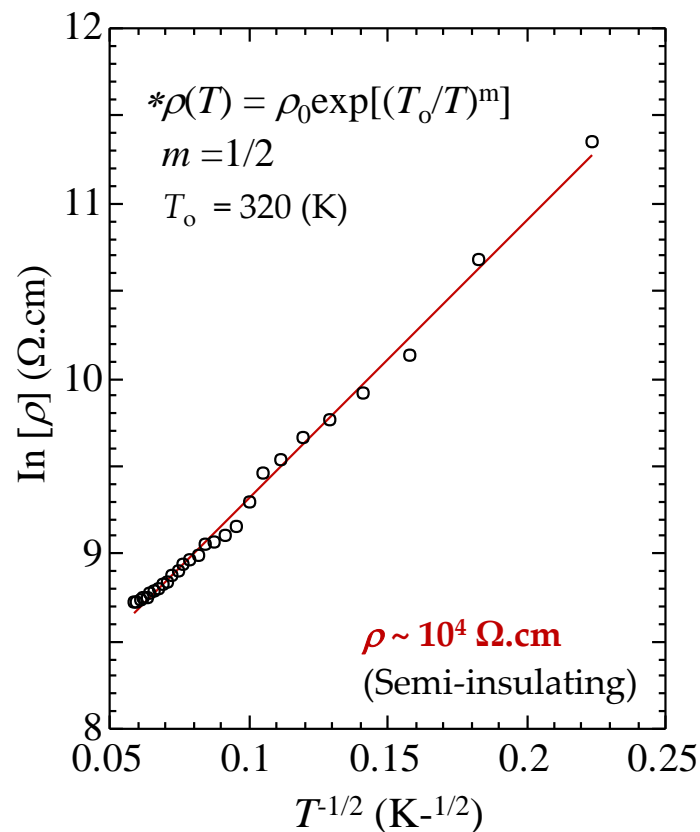


ナノ粒子間の電子伝導の抑制へ

*室温下のホッピング(量子トンネル)伝導



Parameter fitting to a ES-VRH model



ACS Appl. Nano Mater. 2, 2806 (2019).

4. 透明遮熱におけるクロミック機能の創出

表面プラズモンの外場制御

- ✓ 光学的手法: バンド励起 (価電子帯から伝導帯へ)
- ✓ 電気的手法: 固液界面の電気二重層

調光スマートウィンドウへの期待

株式会社グローバルインフォメーションは、市場調査レポート「スマートウィンドウ市場：世界の業界動向、シェア、規模、成長、機会、予測（2021～2026年）」



<https://prtimes.jp/main/html>

省エネルギー・エネルギー管理に向けた高度な機能ガラスの創出

熱・エネルギー利用の高効率化へ貢献

- *照明や空調の制御システムと組み合わせられることで、居住者の**熱的・視覚的な快適性**の向上
- *スマートウィンドウとIoTの統合による**エネルギー管理**の効率化
- *自動車や住宅等の**エネルギー消費**の効率化

表面プラズモン励起の外場制御 “調光スマートウインドウへの応用”

*従来のクロミック技術

VO₂: 熱制御



Y. Cui, Joule (2018)

WO₃: 電気制御



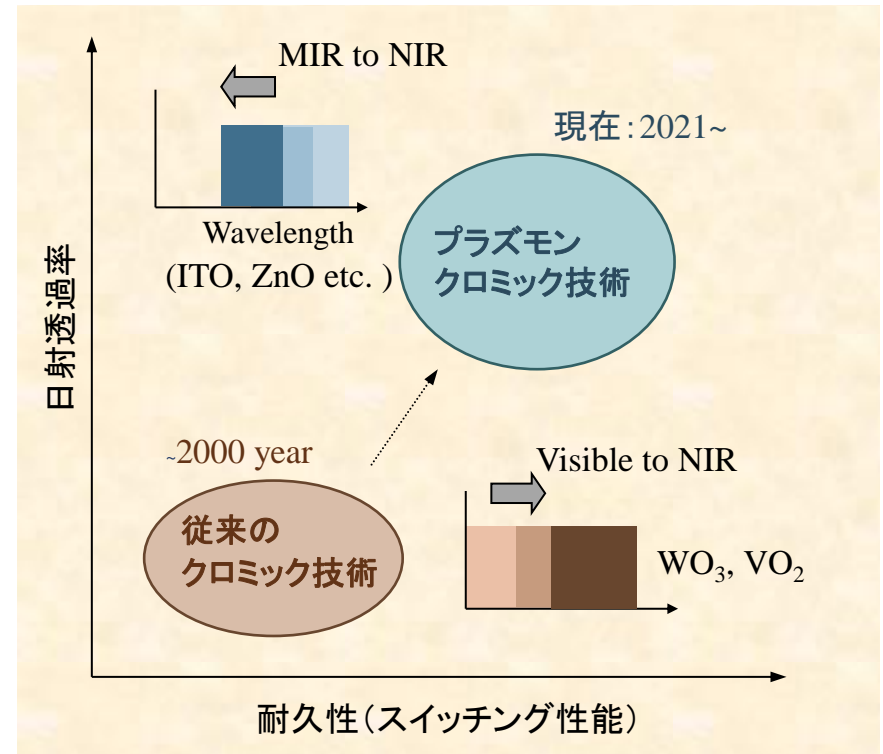
<http://news.chinatungsten.com/>

ハイドルゲルポリマー: 電気制御



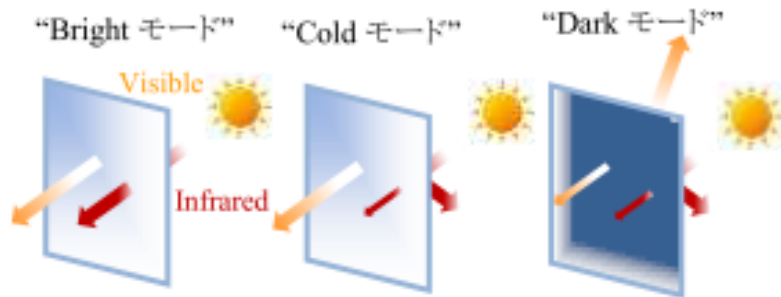
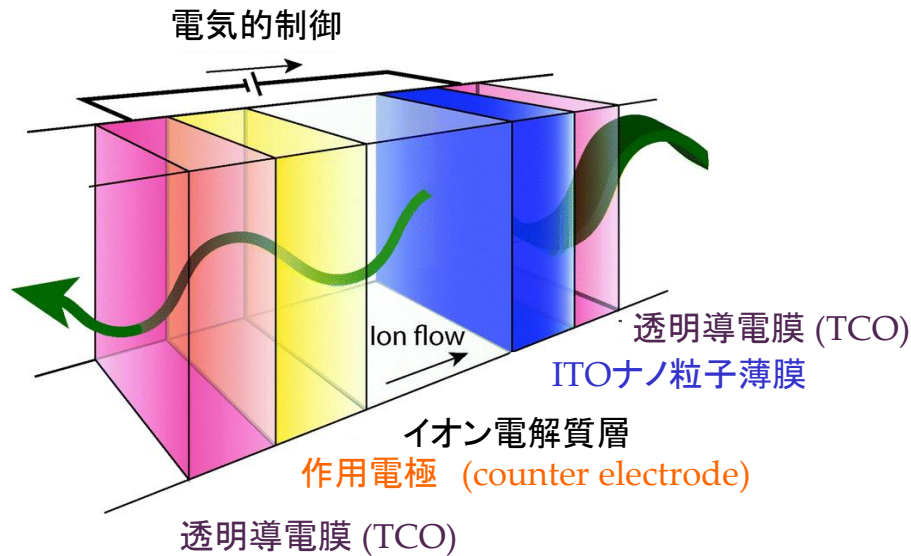
<https://www.ecplaza.net/products>

近赤外域の熱遮蔽を行う場合、可視域も同時に
光カットする課題点



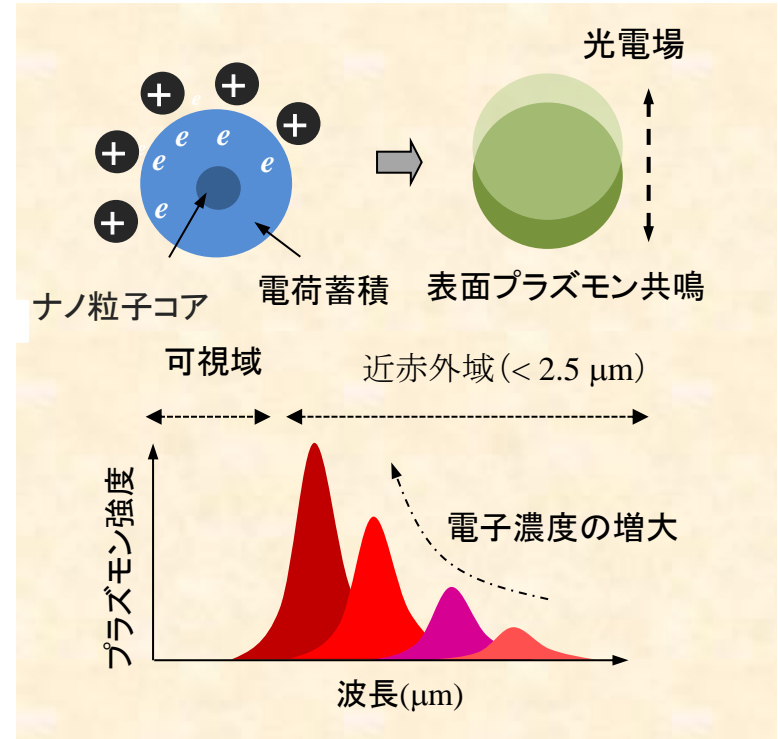
エレクトロクロミック技術
における歴史的背景と社会的要求

酸化物半導体ナノ粒子薄膜を用いた表面プラズモンクロミックの設計指針



(可視・赤外光の選択可変制御)

ナノ粒子表面の固液界面における電子キャリア生成



ナノ粒子内の電子濃度制御は、表面プラズモンの共鳴波長シフトが可能

固液界面技術と反射遮熱の機能制御

① ナノ粒子内の電子生成の違いと反射性能

✓ 学術的: 表面プラズモン励起と熱制御"

- ・化学ドーピング (不純物原子の添加)
- ・電子ドーピング (静電場誘起)



プラズモニック反射遮熱の原理解明へ

② 反射遮熱の電氣的な機能

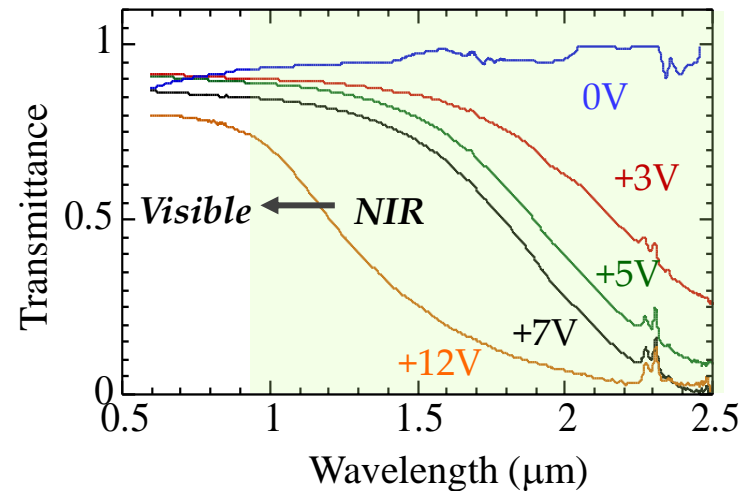
✓ 応用的: 可視・赤外光の選択制御

~ 2019: 日射透過率(η)の外場変調へ
($\eta \sim 0.58$: +12V, $\eta \sim 0.9$: 0V)

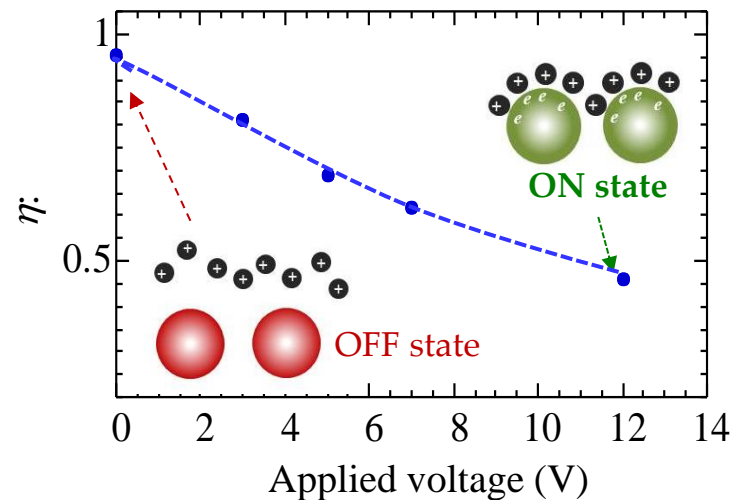
プラズモニック遮熱の機能化へ
(可視・赤外域の選択的な熱線遮蔽)

可視域までの日射透過率の低減へ

近赤外透過率の機能制御



日射熱取得率(η)のスイッチ制御



まとめ

ITOナノ粒子:3次元積層制御された薄膜:プラズモニックマテリアルとして光機能

*近赤外・中赤外域の共鳴反射性能

“ナノ粒子間ギャップの光学的性質”

- ✓ ナノ粒子間の光電場増強
- ✓ 2次元的・3次元的な光相互作用

*マイクロ波帯域の電波透過性

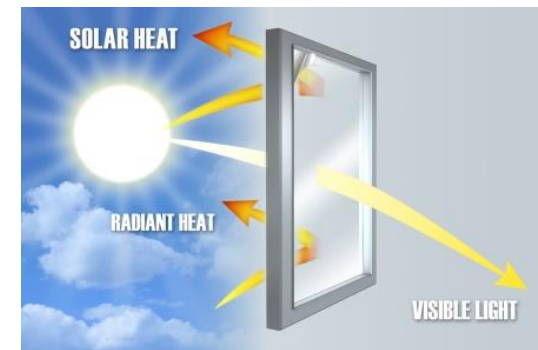
“ナノ粒子間ギャップの電子輸送”

- ✓ ナノ粒子表面上の有機リガンド分子の存在
- ✓ ナノ粒子間のホッピング(量子トンネル)伝導

*プラズモニックロミック技術の創出

“電子キャリアの電気化学的制御”

- ✓ ナノ粒子内の電子濃度の変調
- ✓ 固液界面下での電気二重層の形成



透明反射遮熱技術に向けた新しい光学制御:熱マネージメントに向けて