

酸化物半導体における表面プラズモンクロミック機能

東京大学 大学院工学系研究科バイオエンジニアリング専攻 松井裕章

Chromic Characters of Surface Plasmons in Oxide Semiconductors

Hiroaki Matsui

Department of Bioengineering, Faculty of Engineering, the University of Tokyo

省エネ分野に関して、窓から侵入する近赤外光(日射熱)を効率よく遮蔽する光技術が必要とされている。特に、既存のエレクトロクロミック機能を持つスマートウィンドウは、可視光域の着消色反応を利用した熱線遮断技術が実施されてきた。しかし、近赤外光と同時に可視光も同時に光遮断するため、季節や天候に応じて日射の透過率を最適に人工制御することが難しい課題がある。本研究では、酸化物半導体の近赤外表面プラズモンの光学制御に着目した。特に、酸化物半導体ナノ粒子(Sn添加 In_2O_3 : ITO)の電子キャリア濃度の外場制御を実施した。最初に、紫外線照射に伴う表面プラズモン励起の光制御の観点から、ナノ粒子内の電子キャリア濃度と表面プラズモン励起の相関を確認した。更に、その知見に基づいて、電気化学的手法を用いてナノ粒子内への電子注入を行い、ITO ナノ粒子薄膜の近赤外域における透過率の電場制御に成功した。

For energy-saving technology, it is required to control freely optical properties in the near-infrared (NIR) range. The classical smart windows with electrochromic characters were dependent on decoloring reaction. However, it is not easy to control independently optical transmittance in the visible and NIR range depending on the season and the weather. In this work, I focused on optical control of surface plasmons on oxide semiconductors in the NIR range. In particular, I demonstrated external control of electron density in Sn-doped In_2O_3 (ITO) nanoparticles. Firstly, relationship between surface plasmons and electron densities were confirmed from the experimental results in terms of light irradiation. Based on their results, I could control surface plasmons in ITO nanoparticle films by electrochemical techniques, leading to fabrications of transparent smart windows in the NIR range.

1. はじめに

省エネ分野に関して、窓から侵入する赤外光(特に、日射熱)を効率よく遮蔽する光及び熱技術が必要とされている。既存のエレクトロクロミック機能を有する遮熱方法(スマートウィンドウ)は、可視光域の電場制御(着消色反応に基づく)によって日射熱の熱線遮断が実施されてきた¹⁻⁴⁾。しかし、熱線の原因である近赤外光と同時に可視光も同時に光遮断するため、季節や天候に応じて日射の透過率を最適に人工制御することが難しい課題がある。

本研究では、酸化物半導体の近赤外表面プラズモンの光学制御に着目する^{5,6)}。特に、酸化物半導体ナノ粒子と電解質液の固液界面で形成される静電的な電荷蓄積に伴う高濃度

の電子ドーピングを、酸化物半導体における近赤外表面プラズモンの電子キャリア制御へと応用する。特に、表面プラズモンの光学的性質は、酸化物半導体ナノ粒子内の電荷蓄積及びその電子分布に強く依存することが考えられる。故に、ナノ粒子内の空間的な電荷分布、及びその電子状態が表面プラズモン励起に与える影響を解明する。この学術的な課題を解決して、従来のクロミック機能では実現できていない可視・近赤外の選択的な光制御が可能な新しいプラズモンクロミック機能を持つ調光スマートウインドウに関する研究開発を実施する。

2. 研究方法

2.1 酸化物半導体ナノ粒子の合成と基礎評価

本課題では、酸化物半導体ナノ粒子として、Sn添加 In_2O_3 (ITO)に着目する。ナノ粒子試料は、脂肪酸を持つ有機金属中間体を用いた有機金属分解(ホットコロイド)法を用いて作製された。 $\text{In}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_3$ と $\text{Sn}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_4$ の金属錯体を出発原料として、不活性雰囲気下において 350°C で溶融し、青色溶液に呈色するまで化学反応を起こす。その後、エタノールを注入しナノ粒子を沈殿及び抽出し、エタノール洗浄を繰り返してナノ粒子溶液の高純度化を図った。

ITO ナノ粒子試料の構造的・光学的性質を評価した。ナノ粒子サイズは透過電子顕微鏡像(TEM: 図1aの挿入図)から約20nm程度である。また、ナノ粒子自体は有機リガンド分子で表面終端され、ナノ粒子は空間的に分離されている。ITO ナノ粒子は、 $1.78\ \mu\text{m}$ の近赤外領域に表面プラズモン励起に基づく共鳴吸収が明瞭に観測された(図1a)。それは、ナノ粒子内の導入した電子濃度に強く依存し、スペクトルの形状及び共鳴波長が変化した(図1b)。ITO ナノ粒子の表面プラズモン励起は、半導体・金属転移(Mott転移)以上の電子キャリア濃度で観測され、プラズモン共鳴による吸光度は、電子キャリア濃度が高いほど増大した。この結果から、ITO ナノ粒子の表面プラズモン励起は、電子濃度によって系統的に人工制御することが可能であることが分かった。

2.2 ナノ粒子表面上への電荷蓄積とプラズモン制御

外場制御の最初のステップとして、フォトドーピングを実施した。ITO ナノ粒子へのフォトドーピングは、ナノ粒子と溶媒間の電荷移動に由来する。紫外線(UV)照射に伴い、伝導帯と価電子帯に電子とホールが生成され、伝導帯に電子キャリアが高濃度に蓄積し、表面プラズモンが発現する(図2)。この手法を適用することで、ナノ粒子内全体に電子キャリアを注入すること可能であり、表面プラズモン励起の電子キャリア制御のダイナミクスを評価できる。紫外線照射は半導体レーザー(波長 $351\ \text{nm}$: $< 100\ \text{mW}$)を用いて行った。ナ

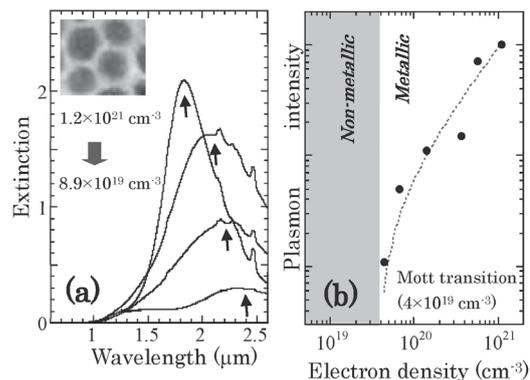


図1. 酸化物半導体ナノ粒子の表面プラズモン励起と励起強度の電子濃度依存性。

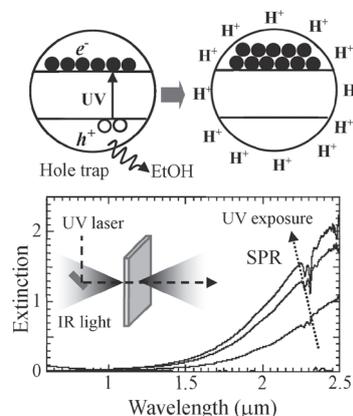


図2. ZnO ナノ粒子のフォトドーピング過程と近赤外プラズモン励起の波長分散。

ノ粒子内の電子密度は、Mie 理論を用いて同定した。ホールキャリアの電荷移動に適する溶媒として、OH 基を持つ EtOH (MeOH) を用いた。ナノ粒子溶液を不活性雰囲気(N₂) 下で光学ホルダーに注入し、その後、一定時間の紫外線照射を行った。紫外線照射に伴い徐々に近赤外域で表面プラズモン共鳴吸収に関するピークが増大した。これは紫外線照射に伴い、価電子帯から伝導帯にキャリア励起され、価電子帯に生成された正孔キャリアが EtOH に電荷捕捉され、伝導帯に電子キャリアが蓄積された結果である。

2.3 外場制御:電場励起に向けて

電気化学的な手法による静電場誘起に基づいた電子ドーピングに向けて、粒子表面の電荷分布状態の考察に基づいて、表面プラズモン共鳴の外場制御を実施し、ナノ粒子表上の電荷蓄積について検討した。上記におけるナノ粒子の表面プラズモン励起の外場制御に向けて、図 3a に示す透過型プラズモンクロミックセルを作製した。作用電極層(W.E.)、酸化物半導体ナノ粒子膜(プラズモンクロミック層: NP film)、電解質層(Electrolyte)、及び透明対極電極(TCO)から構成される多層膜構造を準備した。電解質は、非腐食性の非プロトン系電解質(LiClO₄)を用い、高いクロミック性能(CE)を目指した($CE = \Delta T / Q$: ΔT は光学密度変化、 Q は電荷蓄積量)。特に、ナノ粒子薄膜は、固液界面の表面積を増大させ、粒子表面に高い電荷蓄積量を期待した。故に、ナノポーラス構造を持つナノ粒子薄膜を形成し、ラザフォード後方散乱(RBS)測定から膜

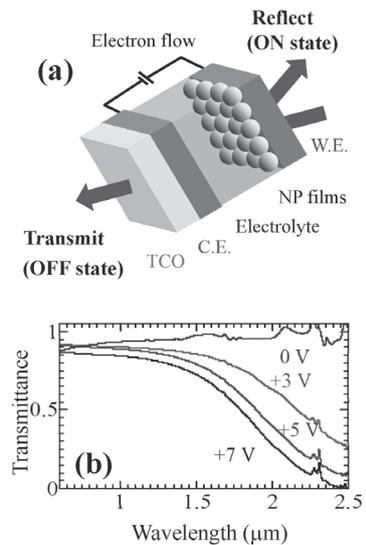


図 3. (a) 電気化学的クロミックデバイス構造図。(b) 電子ドーピングによる電子濃度制御。

密度は約 55-60% 程度で示した。図 3b に、ITO ナノ粒子薄膜における透過スペクトルの電場制御の結果を示す。印加電圧 0V において、近赤外光はすべて透過した。一方、印加電圧の増大に対して、近赤外域の透過率が徐々に減少した。これは明らかに、ナノ粒子薄膜の透過性能の電場制御を意味し、ナノ粒子内への電場による電子注入の結果である。しかし、現状のセル構造において、最大の印加電圧は +7V 程度であり、高電圧を印加が難しい現状がある。

3. まとめ

本研究課題では、酸化物半導体(ITO)ナノ粒子の表面プラズモン励起の外場制御を実施した。ITO ナノ粒子の表面プラズモン励起は、化学ドーピングやフォトドーピング法を用いて制御することが可能であり、それはナノ粒子内に生成した電子濃度に依存した。更に、電気化学クロミック構造を作製し、近赤外域の光学(透過)特性を評価した結果、表面プラズモンに起因する光吸収の電氣的制御に成功した。今後は、近赤外域における透過率変化を大きくできる手法を検討する。特に、遮熱の外場制御に向けて、1.4 - 1.5 μm の波長帯域において高い透過率変化が要求される。現状では、クロミックデバイスへの印加電圧が低いため、近赤外の短波長領域で大きな透過率変化を観測することができていない。故に、今後の課題として、近赤外クロミック機能の短波長化を図ることを目指す。

4. 謝辞

本研究は、平成 30 年度日本板硝子材料工学助成会の研究助成を受けて行ったものである。同助成会に心より感謝致します。

5. 参考文献

- 1) H. Y. Lee, Y. Cai, S. Bi, Y. N. Liang, Y. Song, and X.A. Hu, ACS Appl. Mater. Inter. 9, 6054 (2017).
- 2) X. Q. Wang, C. F. Tan, K. H. Chan, K. Xu, M. Hong, S. W. Kim, and G. W. Ho, ACS Nano 11, 10568 (2017).
- 3) H. Gu, C. Guo, S. Zhang, L. Bi, T. Sun, and S. Liu, ACS Nano 12, 559 (2018).
- 4) T. Chan, X. Cao, N. Li, S. Long, X. Gao, L. R. Dedon, G. Sun, H. Luo, and P. Jin, ACS Appl. Mater. Inter. 9, 26029 (2017).
- 5) H. Matsui, S. Furuta, and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 104, 211903 (2014).
- 6) H. Matsui, W. Badalawa, T. Hasebe, S. Furuta, W. Nomura, T. Yatsui, M. Ohtsu, and H. Tabata, Appl. Phys. Lett. 105, 041903 (2014).