

研究成果報告書

所属機関	職名	氏名
東京大学大学院工学系研究科	講師	松井裕章

研究テーマ

酸化物VO₂ナノ粒子を用いた近赤外光遮断技術の開発

研究報告

1. 研究の背景と目的

近年の省エネルギー需要及び持続可能な社会の実現に対して、近赤外光の熱線遮断技術が注視されている。遮熱シートにより近赤外光を遮断し、室温上昇を効果的に抑制することで節電やエネルギー対策に寄与する。近赤外遮熱技術の研究開発において、可視透過性が高く、且つ近赤外光を選択的に遮断する材料が望まれる。太陽エネルギーの48%は赤外光であり、特に、近赤外（波長：1 - 3 μm）のエネルギーが大きく、この波長帯域を選択的に遮断することが実用化において要求されている。加えて、曲面や球面追従性の観点からもフレキシブルなシート材料の創出も必須である。現在の遮熱シートは外気温に応じて、近赤外光の遮熱効率を制御させることができない。しかし、将来的に外気温に応じて近赤外光の透過性を制御可能となれば、省エネルギーに向けて更なる貢献に寄与する。

本研究では、酸化物材料であるIn₂O₃:Sn (ITO) 及びVO₂に着目し、ナノ粒子に関する極微光学応答（近接場現象やプラズモン共鳴）を上手く活用し、高機能な熱線遮断技術の創出を目指す。本課題の前半部は、ITOナノ粒子を基盤とした高反射性能を有する熱線遮断シートに関する研究に焦点を当てる。従来の熱線遮断シートは、光吸収特性によって近赤外光の透過を遮断しており、熱吸収の一部が室内等に再放射され室温気温の上昇に繋がる。故に、高い反射特性を持つ熱線遮断シートの作製は重要な課題となる。一方、本研究の後半部においては、機能性酸化物VO₂ナノ粒子について報告する。VO₂は、室温（27°C）において絶縁的な性質を示す一方、50-60°Cにおいて構造相転移に伴う絶縁体・金属相転移が生じる。この物質的性質を上手く活用することで、近赤外光の光透過性の自己制御が可能となり、スマートウインドウへの展開が可能となる。

2. 研究成果及び考察

2. 1 ITOナノ粒子シートからの反射機能

ITOナノ粒子は有機金属分解（MOD）法を用いて作製され、透過電子顕微鏡や小角X線散乱を用いて局所構造解析が実施された。Sn不純物ドーパントは均一にナノ粒子内に添加され、粒子表面近傍に表面プラズモン共鳴に由来する電子線エネルギー損失が観測された。これは粒子表面下でプラズモン励起が生成していることが示唆する。更に、赤外分光計測から、1.77 μmにプラズモンピークが見られ、そのプラズモン共鳴の光学的性能は*Q factor* = 4であり、

Auナノ粒子と同等の光学的性質を示す。

ITOナノ粒子シートは、ナノ粒子を3次元的に配列制御させて作製した良く分散したコロイド結晶は、スピコーティング法によって六方細密充填の粒子配列構造を示す。実際に、積層したナノ粒子シートは、走査電子顕微鏡の断面像が緻密な粒子配列が観測された（図1aの挿入図）。ナノ粒子シートの反射率は、216nmのシート試料において5%を示し、高い反射性能を示した。更に、3次元電磁界計算からも実験結果を再現することが出来た。空間分離されたナノ粒子の3次元配列が高い反射性能を実現するために重要な役割を果たす。

上記の高い反射特性の起源を解明するために、ナノ粒子間距離が反射特性に与える影響を調査した。（図2a及び図2b）。ナノ粒子間距離が縮小すると反射率は急激に増大する。更に、反射スペクトル内のpeak-Iとpeak-IIにおいて、粒子間距離の依存性が大きく相違する。Peak-Iの波長位置は、粒子間距離に大きく依存性しない一方、peak-IIは、粒子間距離

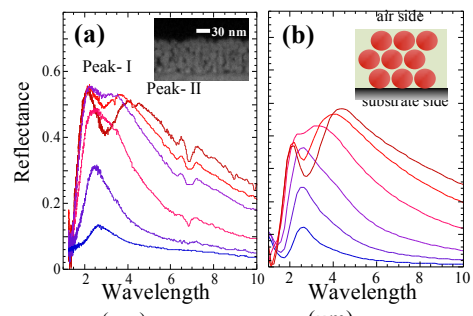


図 1. ITO ナノ粒子シートの実験的に得られた反射スペクトル(a)。シート層厚は、下から上に向かって、22 nm, 75 nm, 96 nm, 141 nm, 167 nm 及び 216 nm である。ITO ナノ粒子シートの理論的計算から抽出された反射スペクトル(b)。モデル構造におけるナノ粒子シート(NP sheet)の数は、下から上に対して、2 NP, 4 NP, 7 NP, 12NP, 17 NP 及び 20 NP sheets である。

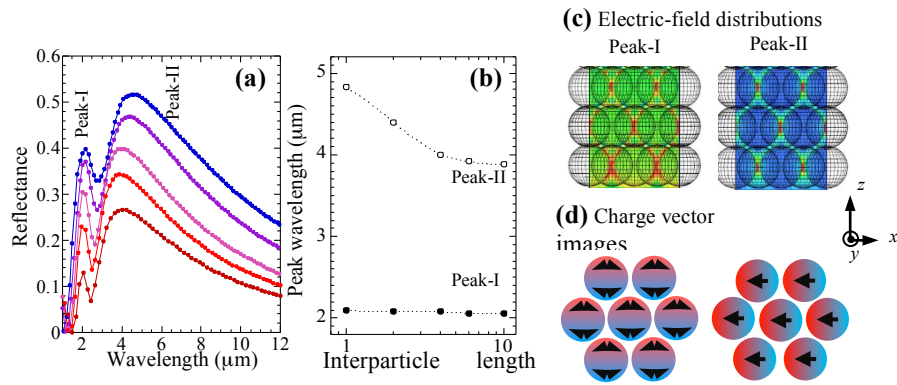


図 7. (a) ITO ナノ粒子シートの FDTD 計算に基づく反射スペクトルと粒子間距離の依存性。(b) 反射ピークと粒子間の相関。(c)及び(d)は、ナノ粒子シート内の電磁界分布と電荷分布のイメージング像。

が縮小すると、長波長側にレッドシフトする。また、電磁界及び電荷分布から、peak-I の電磁界分布は 3 次元 (x, y 及び z) に広がっているのに対して、peak-II は、x 方向のみしか電磁界増強度が見られない (図 7c 及び図 7d)。上記の結果から、peak-I と peak-II の電磁界相互作用の起源は、それぞれ四重極子及び双極子モード励起に依る。故に、近赤外域に高い反射性能は、ITO ナノ粒子シート内の粒子間の四重極子モード励起に基づいた電磁界相互作用が起源であり、プラズモン混成に由来する。ナノ粒子間がお互いに近接すると、それぞれのナノ粒子のプラズモン共鳴が近接場相互作用を起こし、2 種類のプラズモン共鳴励起 (四重極子及び双極子モード) を発現した結果である。本研究で観測した ITO ナノ粒子シートからの高い反射特性は、プラズモン共鳴の高次モード励起が重要な役割を果たしたと示唆される。更なる高い反射性能の実現に向けて、高次なプラズモン共鳴を強く励起するナノ粒子配列を検討する必要がある。

2. 2 VO₂ ナノ粒子の光学的性質

VO₂ ナノ粒子の合成は、ITO ナノ粒子と同様に有機金属分解法を用いて作製された。図 3a の挿入図は VO₂ ナノ粒子を原子間力顕微鏡像で観測した結果を示す。粒子径は約 20 nm である。更に、X 線回折 (XRD) から VO₂ の単層であることが確認した。VO₂ の絶縁体・金属相転移は、近赤外分光計測から明らかにした (図 3a)。分光計測に対して、VO₂ ナノ粒子はシート状の試料形態を採用した。27°C の室温において、VO₂ ナノ粒子の透過率は高い一方、60°C において、透過率が 1.3 μm 近傍でディップ形状を示した。絶縁体・金属転移に伴い透過率が 30 - 40% 程度変化した。図 3b において、透過率の温度依存性を示す。試料の加熱及び冷却時においてヒステリシス (温度履歴) が明瞭に観測された。温度履歴の温度幅 (ΔT) は、 $\Delta T = 10^\circ\text{C}$ 程度であった。ヒステリシスの幅は、結晶品質に大きく関連しており、高結晶性を有する VO₂ の場合、 $\Delta T = 1^\circ\text{C}$ まで狭くすることが可能である。この成果は、VO₂ ナノ粒子シートが外温度に応じて自動的に透過率を制御できる新しい熱線遮断技術に応用できることを示唆する。更に、VO₂ ナノ粒子シートの 3 次元電磁界計算からも図 3a で示したスペクトルの再現に成功している。

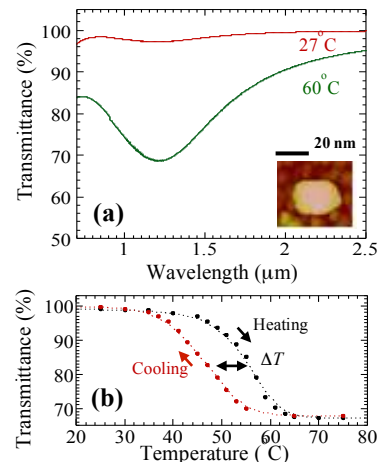


図 3. (a) VO₂ ナノ粒子の 27°C 及び 60°C における近赤外透過スペクトル。(b) 波長: 1.3 μm のプラズモン共鳴に由来する透過率の温度履歴。

3. 将来展望

現在の近赤外光遮断技術として、主に 2 種類のアプローチがある。一つは、貴金属材料をベースとした遮熱材料であり、金属・有機層膜及び金属ナノコンポジット等がある。一方、Zn:Ga や In₂O₃:Sn のようなワイドギャップ酸化物半導体も同様に、近赤外光の遮断技術として重要な役割を果たしている。しかし、従来の遮熱シートは、近赤外光の遮熱効率を自由に制御することが難しい側面がある。近年、可視域の光透過性を電気的に制御可能なエレクトロクロミック材料を応用、可視透過性を維持した状態で近赤外光の透過性のみを制御する研究が応用上において必須となる。また、遮熱シートの用途の多くは、住宅やビル等の窓枠への用途を考慮した場合、外気温を自律的に感知し、近赤外域の光透過性を制御できる技術は将来的に有望である。故に、本申請課題で扱った VO₂ の特異的な機能性 (絶縁体・金属相転移) と、ナノ粒子特有の極微光学応答 (プラズモン効果や近接場効果) を上手く融合

させ、新規な温度変調型スマートウインドウへの開発は十分に意義がある。本研究で示したナノ粒子技術とナノ光工学を活用し、産業応用に寄与できる可能性が高く、高付加価値のある産業創出の起点になると思われる。

4. 研究発表

- Dynamic manipulations in near-field coupling between 2D nanodots on vanadium dioxide
H. Matsui, Y.L.Ho, T. Kanki, H. Tanaka, J.J. Delaunay and H. Tabata
The 10th Memorial of Asia-Pacific conference on Near-field Optics, 8 July, Hakodate, Japan
- Oxide plasmonic engineering for infrared applications (Invited talk)
H. Matsui, EMN Qingdao Meeting June, 2015, Qindao, China
- Solar thermal shielding and oxide plasmonics (Invited talk)
H. Matsui, Swiss-Japan workshop 2015, 8, Sep. 2015, Eurotel Victoria, Les Diablerets, Switzerland
- Roles of oxide plasmonics for solar thermal-shielding applications
H. Matsui and H. Tabata, The 3th Japan-OSA Joint Conference 13, Sep. Nagoya, Japan.
- Mid-infrared plasmonic resonances in two-dimensional VO₂ nanosquare arrays
H. Matsui, L.Y. Ho, T. Kanki, H. Tanaka, J.J. Delaunay and H. Tabata
Advanced Optical Materials (on-line publication, Sep. 2015).
- Surface plasmon sensors on ZnO:Ga layer surfaces: Electric field distributions and absorption-sensitive enhancements
H. Matsui, A. Ikehata and H. Tabata, *Appl. Phys. Lett.* **106**, 019905 (2015).