

## 研究成果報告書

所属機関  
東京大学 大学院工学系研究科

職名  
准教授

氏名  
松井 裕章

## 研究テーマ

酸化物半導体を用いた表面プラズモンクロミック技術の開発

## 研究報告

## 1. 研究の背景と目的

省エネルギー社会に対して、窓から侵入する近赤外光(日射光)を効率よく遮蔽する技術が要求される。しかし、現在の遮熱手法の多くは近赤外域の光学特性だけを選択的に外場制御することが難しい。故に、可視・近赤外域を選択的に外場制御が可能な透明遮熱技術に向けた研究は、住居や車輛等の快適な環境設計に重要な役割を果たす。本課題では、酸化物半導体の近赤外表面プラズモン励起の電子キャリア制御に着目する。酸化物半導体は、不純物元素による伝導電子の生成(化学ドーピング)の他に、電場誘起に伴う電子キャリア生成(電子ドーピング)が可能な固液界面技術が知られている。固液界面による電場誘起キャリアドーピングは、エレクトロニクス分野(超電導、磁性及び低次元材料)の電子キャリア制御法として国内外で注目され、従来の化学ドーピング法を超えた量子物性や新原理が発見されてきた。現在、既存のエレクトロニクス分野で活用された電子ドーピングが、フォトニクス分野へ展開する動きがあり、酸化物半導体の表面プラズモン制御は、化学ドーピングから外場による電子ドーピングへの発展が期待される。本課題である酸化物半導体の固液界面による電子ドーピングは、表面プラズモンの光制御に向けた先駆的な研究として位置づけられ、電子ドーピングによる新物性の開拓を光学的な観点から成し遂げられ、新しい学際領域が展開される。

本研究では、ナノ粒子と電解質と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、透明酸化物半導体における赤外表面プラズモンの電子キャリア制御に応用する。特に、表面プラズモンの光学的性質は、ナノ粒子内の電荷蓄積、及びその電子状態に強く依存する。故に、ナノ粒子内の空間的な電荷分野や、その電子状態が表面プラズモン励起に与える影響について、従来の化学ドーピングとの比較検討を通じて明らかにする。この学術的な研究課題を解決して、可視・近赤外域の選択的な光学制御が可能なエレクトロクロミック機能を持つアクティブな透明遮熱(スマートウインドウ)の実現を目指す。

## 2. 研究成果及び考察

## 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 $\text{In}_2\text{O}_3$ (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 $\text{Sn}(\text{OCOC}_n\text{H}_{2n+2})_4$ の有機金属錯体を出発原料として、不活性雰囲気下において300 - 350°Cで熔融し、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 ナノ粒子のX線回折(XRD)の結果から、ピクスパイト構造を持った立方晶系の $\text{In}_2\text{O}_3$ の単一相を示し、2次生成物や不純物相は存在しない。また、ITO ナノ粒子の格子定数はSn元素の添加に伴い10.08Åから10.15Åに増大して、ナノ粒子母体への不純物元素の添

加効果も見られた。更に、ITO ナノ粒子内の局所構造解析に用いた透過電子顕微鏡(TEM)像を示す。試料はすべて孤立したナノ粒子から構成され、ナノ粒子間は空間的に分離されていた。更に、ITO ナノ粒子の中心部と端部におけるエネルギー分散X線(EDX)スペクトルを図1bに示す。中心部と端部のSn濃度は、それぞれ5.4及び5.2%程度を示し、不純物元素の空間的な濃度揺らぎは無いと考えられる。また、(222)結晶面に対する電子線回折(ED)パターンからITO ナノ粒子の中心部と端部における格子間隔は近い値を示した。XRD/TEM測定から、ITO ナノ粒子の高い結晶性と不純物元素の空間均一性が示唆された。

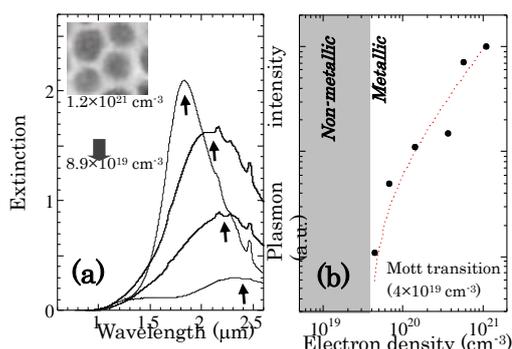


図1. 酸化物半導体ナノ粒子の表面プラズモン励起と励起強度の電子濃度依存性。

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 nm:< 100 mW)を用いて行った。ナ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(N<sub>2</sub>)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。

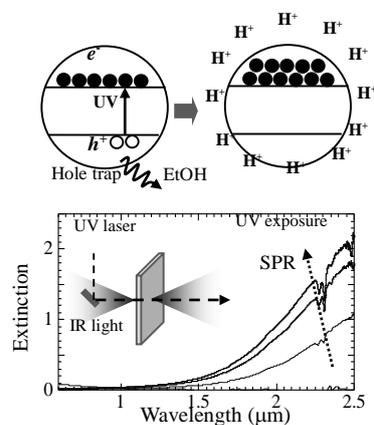


図 2. ITO ナノ粒子のフォトドーピング過程と近赤外プラズモン励起の波長分散。

## 2.3 プラズモン共鳴の電場励起

電気化学的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9a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(LiClO<sub>4</sub>)を用い、高いクロミック性能(CE)を目指した( $CE = \Delta T / Q$ :  $\Delta T$ 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)測定から膜密度は約55-60%程度で示した。これは理論密度の70-80%程度に相当する(理論密度: 72%)。図9b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に成功したことを意味し、ナノ粒子内への電場印加に伴う電子キャリア注入の結果である。更に、可視域の透過率を維持された。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り、更なる短波長化に挑戦していく必要がある。

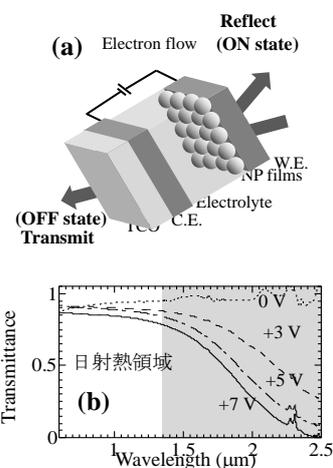


図 9. (a) 電気化学的クロミックデバイス構造図。(b) 電子ドーピングによる電子濃度制御。

## 3. まとめ及び将来展望

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ナノ粒子は、単一のコロイド単結晶であり、高い結晶性を有する。また、不純物元素であるSnは、ナノ粒子内に空間的に均一に分散されている。ITOナノ粒子の表面プラズモンは、 $10^{21} \text{ cm}^{-3}$ 以上の高い電子濃度領域で高効率に共鳴励起を起し、それは不純物元素(Sn)を用いた化学ドーピング法に基づく。ITOナノ粒子表面上へのプラズモン励起は、3次元FDTD計算からも示された。表面プラズモン励起はナノ粒子内の電子濃度に強く相関し、電子濃度の低下と伴に徐々に表面プラズモンの共鳴励起が

弱くなった。故に、ITOナノ粒子の表面プラズモン励起は、母体内の電子濃度制御することが可能である。次に、本研究では、紫外線照射によるナノ粒子内の電子濃度を変化させて、表面プラズモン共鳴の外場制御を実施した(フォトドーピング)。光照射は、多数の電子キャリアが伝導帯に蓄積し、その結果、表面プラズモン励起が近赤外域で観測された。この成果は、表面プラズモン共鳴の外場制御が可能であることを示唆する。最後に、本課題では、電気化学クロミックデバイスを作製し、近赤外域の透過性能を評価した結果、表面プラズモンに起因する減光特性が観測され、可視域の透過率は維持された。故に、近赤外域だけ選択的な光制御が達成された。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  $\mu\text{m}$ 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目標となる。それは、可視と近赤外域の光学特性を独立的に制御可能なスマートウインドウの開発に寄与する。

#### 4. 研究発表

- Enhancing detection sensitivity of ZnO based plasmonic sensors using capped dielectric Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> layers for real-time monitoring of biological interactions  
Y. Kuranaga, \*H. Matsui, A. Ikehata, Y. Shimoda, M. Noiri, Y. L. Ho, J. J. Delaunay, Y. Teramura, and H. Tabata, *ACS Appl. Bio Mater.* 3, 6331 (2020).
- Photo-induced metal-like phase of VO<sub>2</sub> with sub-ns recovery  
J.K. Clark, Y.L. Ho, H. Matsui, B. Vilquin, H. Tabata and J.J. Delaunay  
*ACS Photonics* 7, 2395 (2020).
- 酸化物半導体の表面プラズモンを用いた透明反射遮熱フィルムの開発  
松井裕章、「次世代自動車の熱マネジメント」2020年12月
- 酸化物半導体のプラズモニックメタマテリアルと透明遮熱断熱への応用  
松井裕章第  
40回レーザー学会 2021年1月20日、オンライン開催(招待講演)