

申請者氏名： 松井 裕章

所属機関・職位： 東京大学 工学部・工学系研究科 准教授

研究題目：酸化半導体ナノ粒子を用いた調光スマートウインドウの研究開発

1. 研究意義と目的

省エネルギー社会に向けて、窓から侵入する赤外光(日射熱)を効率よく遮熱する技術が要求されている。従来のエレクトロクロミック機能を持つ遮熱技術(スマートウインドウ)は、可視光制御(着消色反応)によって日射熱の熱線遮断を行われてきた。しかし、熱線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量を最適制御することが困難である。

本研究は、酸化半導体の近赤外表面プラズモンの電子制御に着目する。特に、酸化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。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の研究開発を実施する。

2. 研究方法と実施内容

2.1 酸化半導体ナノ粒子の合成と基礎評価

酸化半導体ITOナノ粒子は、脂肪酸を持つ有機金属中間体を用いた高温分解(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させ、エタノール洗浄を繰り返してナノ粒子溶液を高純度化させた。

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)以上で観測され、プラズモン共鳴強度は、電子濃度が高いほど強くなった。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制御することが可能であることが分かった。

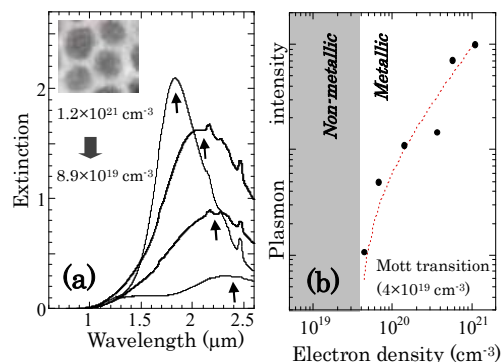


図1. 酸化半導体ナノ粒子の表面プラズモン励起と励起強度の電子濃度依存性。

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基づく。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)。この手法は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(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。

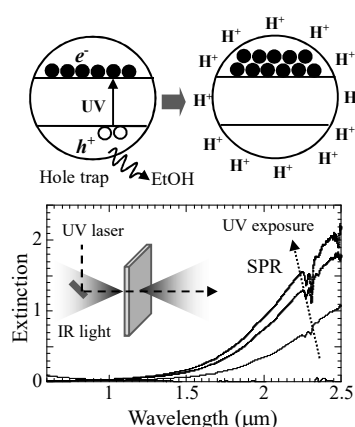


図2. ZnO ナノ粒子のフォトドーピング過程と近赤外プラズモン励起の波長分散。

2.4 外場制御:電場励起に向けて

電気化学的な静電場誘起による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4a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(図3a)。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($CE = \Delta T / Q: \Delta T$ 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。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する。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。

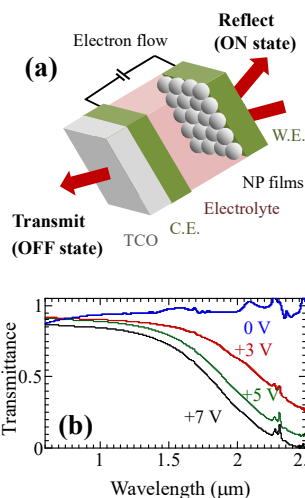


図3. (a) 電気化学的クロミックデバイス構造図。(b) 電子ドーピングによる電子濃度制御。

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. 参考文献

[1] Assembled films of Sn-doped In_2O_3 plasmonic nanoparticles on high-permittivity substrates for thermal shielding

*[H. Matsui](#) and H. Tabata, *ACS Appl. Nano Mater.* **2**, 2806 (2019).