

科学研究費助成事業 研究成果報告書

平成 30 年 6 月 11 日現在

機関番号：82401

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K04708

研究課題名(和文) 太陽光照射下における放射冷却のための金属ナノ構造の研究

研究課題名(英文) Study on metal nanostructures for radiation cooling under solar irradiation condition

研究代表者

岡本 隆之 (OKAMOTO, TAKAYUKI)

国立研究開発法人理化学研究所・石橋極微デバイス工学研究室・専任研究員

研究者番号：40185476

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,500,000円

研究成果の概要(和文)：直径100 nmの円開孔をランダムに設けた銀薄膜が広帯域光吸収を示すことを見出した。さらに、有機薄膜太陽電池の酸化インジウムスズ透明電極がこの有孔銀薄膜で置き換え可能なことを見出した。ガラス基板上に直径50 nmのシリカ粒子をランダムに固定し、その上に金属薄膜、誘電体薄膜および金属厚膜を堆積して作製した構造体が、波長0.4-3.2 μm の超広帯域にわたり50%以上の吸収率を与えることを示した。有機非晶質材料であるシアニン色素のJ会合体で表面励起子ポラリトン(SEP)が担持できることを見出した。全反射光学系で観測した反射率ディップから本材料表面でSEPが励起されることを確認した。

研究成果の概要(英文)：A thin silver film in which randomly perforated circular holes with 100 nm diameter exhibited wideband light absorption. It was found that this silver thin film with holes was able to replace the indium-tin-oxide transparent electrode in organic thin film solar cells. A bumpy metal-insulator-metal structure, which was fabricated with a colloidal lithography technique, exhibited ultra-wide-band light absorption. The absorption was larger than 50% in the ranging from 0.4 μm to 3.2 μm . It was found that an organic non-crystalline media, a J-aggregate cyanine dye, was able to support surface exciton polaritons (SEPs). Reflection dips observed in Kretschmann-Raether optical configuration were clear evidences of the excitation of SEPs on the cyanine dye surface.

研究分野：プラズモニクス

キーワード：プラズモニクス メタマテリアル 表面励起子ポラリトン 放射冷却 シアニン色素 広帯域光吸収
太陽電池

1. 研究開始当初の背景

化石燃料の使用による温室効果ガスの放出量の増加に伴い地球の温暖化が大きな問題となっている。このような状況において、地球温暖化の速度を少しでも低下させるための積極的な方法として、地球の温度を放射冷却により下げることが考えられる。地球表面の温度を 300 K とすると、その黒体放射のピーク波長はウィーンの変位則から $9.7\ \mu\text{ m}$ と求められる。一方、大気(透過)窓とよばれる大気の透過率の高い波長領域は $8\text{-}13\ \mu\text{ m}$ で両者の波長域は一致している。放射光の強度は物体の放射率に比例する。したがって、地球表面の大気の窓領域における放射率を大きくすれば、宇宙へ放射エネルギーを増やすことができる。また、太陽からのエネルギーの流入を押さえるためには、太陽光スペクトル領域($0.3\text{-}2.5\ \mu\text{ m}$)で反射率が高い必要がある。理想的な例として、波長 $8\text{-}13\ \mu\text{ m}$ で放射率が 1、その他の領域で放射率が 0 であるような表面では太陽光の影響はほとんど生じず、日中においてもその温度は 195 K まで下がることが計算により示されている。

2. 研究の目的

高い放射冷却能を持つ構造を開発する。本構造に求められる特性は下記の通りである。

- (1) 太陽光スペクトル領域($0.3\text{-}2.5\ \mu\text{ m}$)で高い反射率を有する。
- (2) 大気の窓領域($8\text{-}13\ \mu\text{ m}$)で高い吸収率 (Kirchhoffの法則により吸収率は放射率に等しい) を有する。
- (3) 軽量であり、かつ、低コストであること。両者を実現するためには厚さ $1\ \mu\text{ m}$ 以下の薄膜であることが望まれる。

3. 研究の方法

完全吸収体と呼ばれているメタマテリアルを広帯域化することを試みた。完全吸収体とは比較的厚い金属膜とパッチ状の金属薄膜で誘電体薄膜を挟み込んだ構造をなっている。完全吸収体は表面プラズモン共鳴により入射角や入射偏光によらず 100% に近い光吸収を示すが、その帯域幅は非常に狭いものである。本研究では完全吸収体と同様の金属/誘電体/金属 (MIM) 構造を土台とした吸収体の広帯域化を試みた。なお、放射冷却の目的のためには大面積の吸収体が安価に作製できることが必要である。そのため、作製法としては自己組織化による構造形成が可能なコロイドリソグラフィを用いた。

4. 研究成果

(1) 広帯域光吸収体として穴あき銀薄膜を提案した。この銀薄膜は直径 $100\ \text{nm}$ の円開孔がランダムに配列された厚さ $10\text{-}40\ \text{nm}$ の銀薄膜である。作製法は次の通りである。まず、ガラス基板上にシランカップリング剤であるアミノプロピルトリメトキシシランの

単分子膜を堆積した。次に、この基板上に直径 $100\ \text{nm}$ のシリカ粒子懸濁液を滴下し基板上に固定した後、余分の粒子を洗い流した。次に真空蒸着により銀薄膜を堆積し、最後にシリカ粒子をスコッチテープにより除去した。図 1 (a) はこのようにして作製した穴あき銀薄膜の原子間力顕微鏡 (AFM) 像である。開孔がランダムに形成されていることが分かる。図 1 (b) は本構造のパワースペクトルである。スペクトルが広帯域であることが分かる。作製した厚さ $40\ \text{nm}$ の穴あき銀薄膜は波長 $400\text{-}800\ \text{nm}$ の領域において、透過率、反射率および消衰率がほぼ一定で、それぞれ、およそ 30% 、 20% および 50% の値を示した。消衰率は穴のない $40\ \text{nm}$ の銀薄膜のそれが 10% 以下であることと比較して大幅に上昇した。これはランダムに配置された開孔を設けることにより、広帯域の入射光が表面プラズモンに変換され、金属に吸収されたことによる。

逆型有機薄膜太陽電池の酸化インジウムスズ (ITO) を厚さ $30\ \text{nm}$ の穴あき銀薄膜で置き換えた ITO フリーの太陽電池を作製し、その光学特性を評価した。その結果、ITO を用いた太陽電池に匹敵する変換効率が得られた。本穴あき銀薄膜の透過率は 35% 程度しかなく、表面プラズモンが変換効率に大きく寄与していることが分かった。

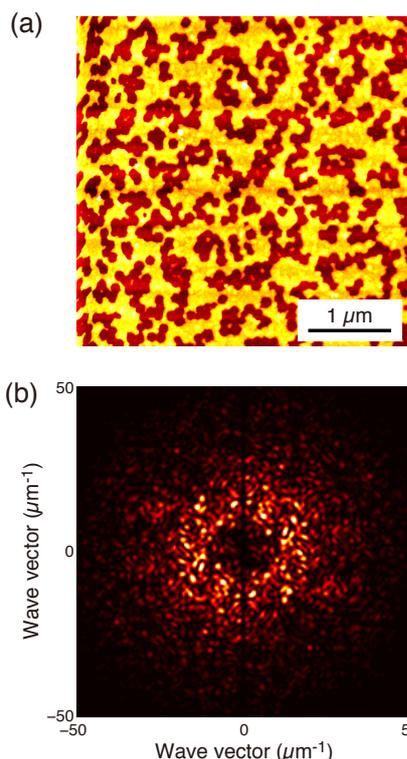


図 1、穴あき銀薄膜の AFM 像とそのパワースペクトル。

(2) 穴あき銀薄膜には消衰率が 50% と小さく、また、散乱も大きいという問題が残った。この問題を解決するため、新たに図 2(a) に示すような凹凸 MIM 構造を提案した。本構造はシランカップリング剤を用いて直径 $50\ \text{nm}$ のシリカ粒子をランダムに固定したガラス基板

上に金属薄膜、誘電体薄膜および金属薄膜をこの順に堆積したものである。金属膜としては金、銀またはアルミニウムを真空蒸着したものをを用いた。誘電体薄膜としては厚さ 100 nm 前後のポリメタクリル酸メチル (PMMA) をスピコートしたものをを用いた。光はガラス基板側から入射される。図 3 に示すように本構造は 90% を超える大きな吸収率を示した。光吸収帯域を 50% 以上の吸収を示す領域と定義したとき、銀を用いた構造では波長 0.4~3.2 μm にわたる実に 3 オクターブの超広帯域で光吸収を示した。さらに、本構造の光吸収は入射角や偏光にほとんど依存しないことが示された。これらの依存性は完全吸収体のそれよりも小さかった。

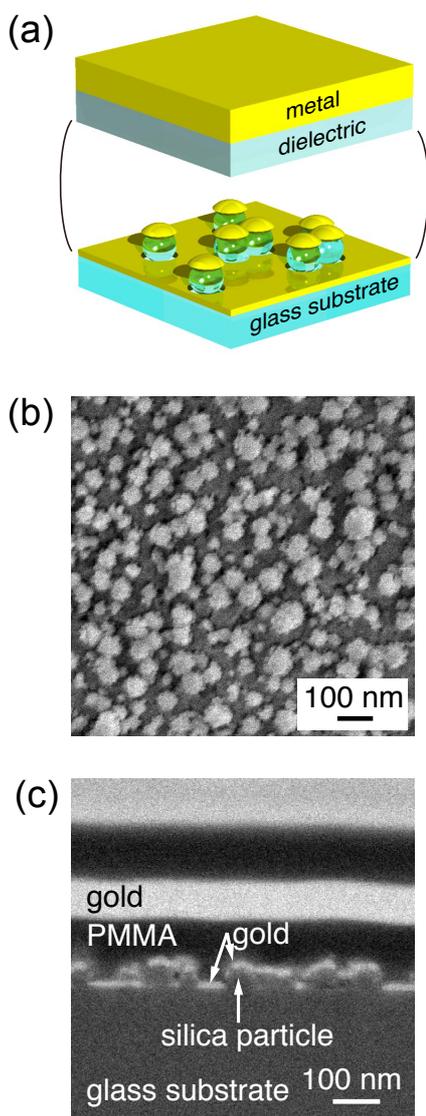


図 2、超広帯域光吸収体の (a) 構造、(b) PMMA および金属厚膜を堆積する前の凹凸金属薄膜の走査型電子顕微鏡 (SEM) 像、(c) 断面 SEM 像

本構造の広帯域光吸収のメカニズムを明らかにするため、有限差分時間領域法 (FDTD) 法を用いて電磁場解析を行った。本構造では

図 2(b) に示すようにシリカナノ粒子がランダムに 2 次元面内で凝集しており、その上に堆積された金属薄膜は種々の形状と大きさを持つ。これらの金属薄膜がそれぞれ異なる表面プラズモンの共鳴周波数を持つことにより広帯域性が示されることが分かった。本構造ではシリカナノ粒子の存在により、ガラス基板上に直接堆積された金属薄膜には粒子上の金属薄膜と同じ形状を持つ開孔が形成される。これらの金属薄膜と開孔はともに表面プラズモン共鳴を示し、その共鳴周波数はほぼ同じであることが示された。ただし、それらの偏光は互いに直交しており、両者がバビネの原理を満たしていることが分かった。このことが本構造の光吸収の入射角および偏光依存性が完全吸収体のそれよりも小さいことの原因であることが明らかになった。

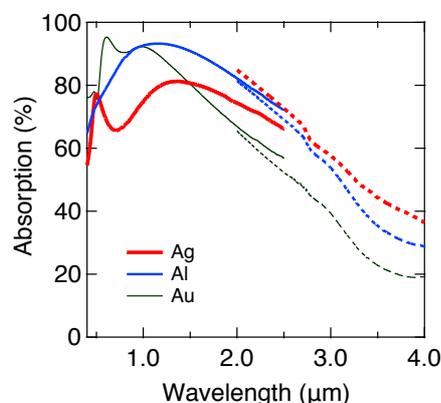


図 3、凹凸 MIM 構造の吸収スペクトル。短波長側は紫外可視分光光度計で、長波長側はフーリエ変換赤外分光光度計で測定した。

(3) 上記の 2 種類の広帯域光吸収体はいずれも金属表面に励起される表面プラズモンを用いたものである。表面プラズモンと同様の光学的性質を持つものとして、表面励起子ポラリトンと表面フォノンポラリトンがある。前者は媒質に対する制限が大きく、これまであまり応用には用いられてこなかった。本研究ではこれまで報告のなかった有機非晶質材料で表面励起子ポラリトンが担持されることを示した。用いた材料はシアニン色素である 5, 6-Dichloro-2-[[5, 6-dichloro-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazol-2-ylidene]-propenyl]-1-ethyl-3-(4-sulfobutyl)-benzimidazolium hydroxide (TDBC) である。本色素は極性媒質中で J 会合体を形成する。この J 会合体は大きな振動子強度と非常に幅の狭い吸収スペクトルを示す。その結果、吸収ピークの高周波数側で誘電率が負になり、表面励起子ポラリトンを担持する。実験では図 4(a) に示す Kretschmann-Raether 光学配置を用いて、水溶液からスピコートで作製した厚さ数 10 nm の TDBC 薄膜の反射率を測定し

た。励起光には波長 532 nm の第 2 高調波 YAG レーザーを用いた。図 4(b) に示すように、反射率の入射角依存性には顕著な吸収ディップが見られることから、TDBC 薄膜表面に表面励起子ポラリトンが励起されていることを確認した。本研究により、有機色素における表面励起子ポラリトンが金属における表面プラズモンポラリトンを置き換える可能性が示された。

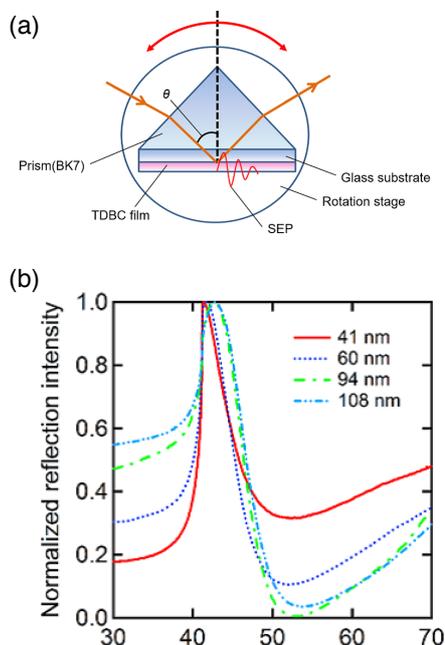


図 4, (a) Kretschmann-Rether 配置、(b) 反射率の入射角依存性、数値は TDBC の膜厚。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 3 件)

- ① K. Takatori, T. Okamoto, and K. Ishibashi, “Surface-plasmon-induced ultra-broadband light absorber operating in visible to infrared range,” *Opt. Express* **26**, 1342-1350 (2018) doi:10.1364/OE.26.001342, 査読有
- ② K. Takatori, T. Okamoto, K. Ishibashi, and R. Micheletto, “Surface exciton polaritons supported by a J-aggregate-dye/air interface at room temperature,” *Opt. Lett.* **42**, 3876-3879 (2017) doi:10.1364/OL.42.003876, 査読有
- ③ K. Takatori, T. Nishino, T. Okamoto, H. Takei, K. Ishibashi, and R. Micheletto, “Indium-free organic thin-film solar cells using a plasmonic electrode,” *J. Phys. D: Appl. Phys.* **49**, 185106 (2016) doi:10.1088/0022-3727/49/18/185106, 査読有

[学会発表] (計 7 件)

- ① ゲン L.T. ビン, ホアン T.T. タム, 高原淳一, 岡本隆之, 梶川浩太郎, “室内でのシリカガラスの放射冷却の測定,” 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 東京, 3 月 19 日 (2018)
- ② K. Takatori, T. Nishino, T. Okamoto, H. Takei, R. Micheletto, and K. Ishibashi, “Surface-plasmon-induced broadband light absorbers,” *Optics and Photonics for Energy and the Environment 2017*, Boulder, USA, November 8 (2017)
- ③ 岡本隆之, 鷹取賢太郎, 石橋幸治, “凹凸 MIM 超広帯域光吸収体の FDTD 解析,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 9 月 8 日 (2017)
- ④ 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治, “島状アルミニウム MIM 構造による紫外-近赤外広帯域光吸収,” 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会, 福岡, 9 月 8 日 (2017)
- ⑤ K. Takatori, T. Okamoto, and K. Ishibashi, “Surface-plasmon-induced ultra broadband light absorption ranged from visible to infrared,” *The 8th International Conference on Surface Plasmon Photonics*, Taipei, Taiwan, May 24 (2017)
- ⑥ 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治, “凹凸 MIM 構造による可視-赤外超広帯域光吸収,” 第 64 回応用物理学会春季学術講演会, 横浜, 3 月 14 日 (2017)
- ⑦ 鷹取賢太郎, 岡本隆之, 石橋幸治, “穴開き MIM 構造による可視-赤外広帯域光吸収,” 第 77 回応用物理学会秋季学術講演会, 新潟, 9 月 13 日 (2016)
- ⑧ K. Takatori, T. Nishino, T. Okamoto, H. Takei, K. Ishibashi, and R. Micheletto, “Indium-free organic solar cells using a plasmonic electrode,” *The 14th International Conference on Near-field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques*, Hamamatsu, Japan, September 8 (2016)

[図書] (計 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 1 件)

名称：光吸収体、ボロメーター、赤外線吸収体、太陽熱発電装置、放射冷却フィルム、及び光吸収体の製造方法

発明者：鷹取賢太郎、岡本隆之

権利者：

種類：特許

番号：特願 2016-169692

出願年月日：平成 28 年 8 月 2 日

国内外の別： 国内

○取得状況（計 件）

名称：

発明者：

権利者：

種類：

番号：

取得年月日：

国内外の別：

〔その他〕

ホームページ等

6. 研究組織

(1) 研究代表者

岡本 隆之 (OKAMOTO, Takayuki)

国立研究開発法人理化学研究所・石橋極微

デバイス工学研究室・専任研究員

研究者番号：40185476

(2) 研究分担者

()

研究者番号：

(3) 連携研究者

()

研究者番号：

(4) 研究協力者

鷹取 賢太郎 (TAKATORI, Kentaro)