

令和 4 年 6 月 20 日現在

機関番号：12601

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2021

課題番号：18H01468

研究課題名(和文) 酸化物半導体における表面プラズモンクロミック機能の創成

研究課題名(英文) Development of surface plasmon chromics based on oxide semiconductors

研究代表者

松井 裕章 (Matsui, Hiroaki)

東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授

研究者番号：80397752

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 11,600,000円

研究成果の概要(和文)：省エネ社会に向けて、窓から侵入する日射熱を効率よく遮断する光機能が要求されている。特に、従来のエレクトロクロミック技術は、近赤外光と可視光を同時に光遮断するため近赤外光のみの光透過率を外場制御することが難しい課題があった。本研究では、透明酸化物半導体ナノ粒子の電子濃度の外場制御に基づいた新しいスマートウィンドウの開発を目指した。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、ナノ粒子内の電子濃度と表面プラズモン共鳴の相関を確認し、プラズモン共鳴が電子濃度に依存することを見出した。更に、電気化学的手法を用いたナノ粒子内への電子注入を実施し、近赤外域の透過率の電气的変調に成功した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

ワイドギャップ酸化物半導体の表面プラズモンの電子キャリア制御に着目し、可視と近赤外光を独立に制御するエレクトロクロミックを開拓する点が社会的・学術的意義となる。特に、(1) 酸化物半導体ナノ粒子が表面プラズモンの励起場として機能。(2) 固液界面による静電的な電荷蓄積とナノ粒子内の電荷変調。(3) 近赤外表面プラズモンと電子キャリアの電場制御。これらの研究視点は、プラズモンクロミックという新しい光操作技術となる。更に、静電的な電子蓄積による電子ドーピングは、酸化物半導体の表面プラズモン制御という観点においても興味深い研究となる。故に、遮熱の機能制御を実現する先駆的な光・熱制御技術となる。

研究成果の概要(英文)：Optical functionalities that cuts the solar heat entering through the window are required to develop energy-saving society. In particular, the conventional electrochromic techniques can control simultaneously optical properties in the visible and near-infrared regions, which have the difficult tasks for independent control of optical transmission of the near-infrared light. In this work, I aimed at developing new smart window based on external control of electron concentration in transparent oxide semiconductor nanoparticles. Firstly, I confirmed relationship between electron concentration and surface plasmon resonance from viewpoint of photo-control of surface plasmons using the ultra-violet light, which resulted in that surface plasmon resonances were dependent on electron concentration. Additionally, I performed electron injection into the nanoparticles using an electrochemical method, leading to fabrications of smart windows based on electrical control in the near-infrared range.

研究分野：ナノ光工学

キーワード：酸化物半導体 ナノ粒子 赤外領域 表面プラズモン 遮熱 フォノン 機能制御

1. 研究開始当初の背景

住居・自動車等のウィンドウ(窓)から侵入する熱線(近赤外線)を効率よく遮断する光技術が省エネルギー社会に向けて要求されている。既存の遮熱技術は光吸収によって熱線を遮蔽し、室内への熱の再放出に伴う室内の温度上昇等に課題があった。本申請者は之までに、不純物元素を利用した「化学ドーピング」により、酸化物半導体ナノ粒子の赤外表面プラズモンの光制御によって透明反射遮熱フィルムを創出した[H. Matsui, *ACS Appl. Mater. Inter.* 8, 11749 (2016)]。更に、ナノ粒子の物理的性質(電子濃度、粒子径及び粒子間距離など)は、表面プラズモンの共鳴波長や反射強度に影響を与え、反射遮熱の高性能化に重要な役割を果たした。

近年のウィンドウ応用において、可視透明な近赤外クロミック技術が新しい遮熱機能として産業界から要請され、夏場や冬場のサーマルマネージメントの効率化に必要とされている(つまり、熱線である近赤外光のみをオン・オフ制御)。従来手法として、遷移金属酸化物(WO_3 , MoO_3)の電子状態変化を利用した可視光制御(着消色反応)が報告されている。この方法は、可視から近赤外(“visible to NIR”)に向けて波長制御され、近年のウィンドウ応用に要求される可視透明性を満たせない。また、 VO_2 や Nb_2O_5 等の母物質の熱相変態を応用したサーモクロミック材料も可視透明性に問題が残る(図1)。故に、可視透明な近赤外クロミック機能は従来技術の延長では解決できない課題であり、サーマルマネージメント(熱制御)に向けた重要なポイントとなる。

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)が可能である。この方法は、ナノ粒子と電解質の固液界面で生じる電荷蓄積(静電的な電場誘起)によってナノ粒子母体の電子状態が半導体から金属状態へのスイッチ制御が期待される(図2)。例えば、正電荷イオンがナノ粒子表面に近接し、負電荷の電子キャリアがナノ粒子表面に誘起され、粒子内の電荷(電子)分布が変化する。ナノ粒子の電子状態が半導体から金属に変化することで表面プラズモン励起が生じ、近赤外の光制御が可能となる。本課題は、ナノ粒子と電解質間界面の静電容量的な電荷蓄積を用いて、表面プラズモンのエレクトロクロミック制御に向けた設計指針を得る。その際、酸化物半導体ナノ粒子表面に誘起される電荷蓄積による電子ドーピングが、ナノ粒子表面のプラズモン励起に与える影響を明らかにする。更に、粒子径サイズは、体積に対する表面比率に関連し、ナノ粒子と電解質界面の静電容量に影響を与え、電荷蓄積の効率を決定する。従って、均一な電荷分布を与える従来の化学ドーピング法と相違し、電子ドーピング法は粒子径サイズと空間的な電荷分布(電子数)及びプラズモン励起との相関を理解することが必要である。

2. 研究の目的

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ィンドウに関する研究開発を実施する。

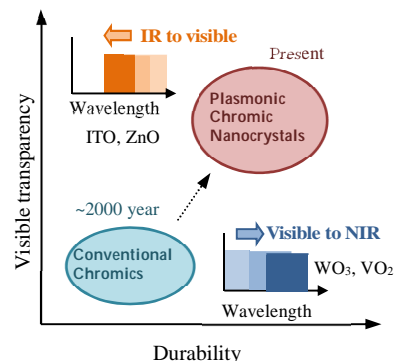


図 1. エレクトロクロミック技術における歴史的背景と社会的要求。

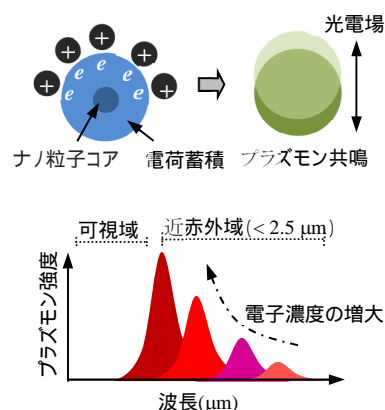


図 2. ナノ粒子表面の固液界面における電子キャリア生成。

3. 研究の方法

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)を用いた。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 $300 - 350^\circ\text{C}$ 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を作製した。

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 In_2O_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 10.08\AA から 10.15\AA 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解X線(EDX)スペクトルから、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3)。上記で説明したITOナノ粒子を用いて以下の研究成果を得た。

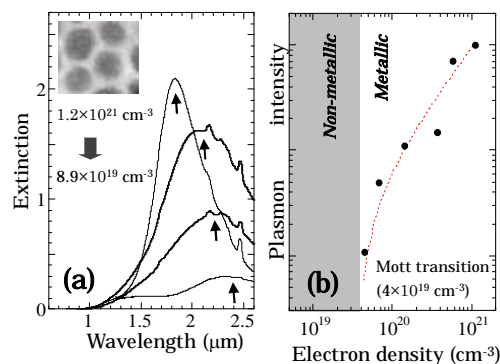


図3. 酸化物半導体ナノ粒子の表面プラズモン励起と励起強度の電子濃度依存性。

4. 研究成果

4.1 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、フォドローピングを実施した。ITOナノ粒子へのフォドローピングは、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4)。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 ; $< 100\text{ mW}$)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_2)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

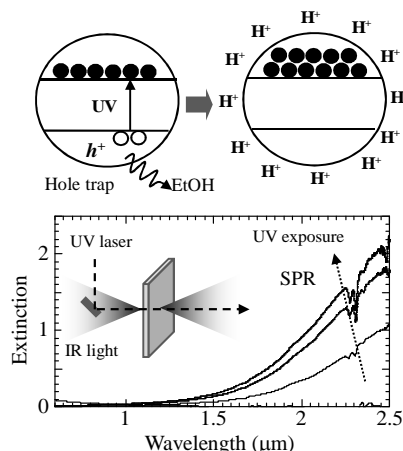


図4. ITOナノ粒子のフォドローピング過程と近赤外プラズモン励起の波長分散スペクトル。

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4)。

4.2 ITOナノ粒子薄膜の表面プラズモンと光学機能

ITOナノ粒子を3次元的に配列制御させたITOナノ粒子薄膜は赤外域で高い反射性能を示す。図5aに、ITOナノ粒子薄膜における共鳴反射スペクトルの膜厚依存性を示す。膜厚が増大した場合、反射性能は大きく向上し、 216 nm の膜厚を持つ試料では高い反射率($R \sim 0.6$)を示した。また、共鳴反射スペクトルは、膜厚の増加に伴い低波長域(近赤外)と長波長域(中赤外)へピーク分離を与えた。これ等の光学特性は、FDTD法に基づく電磁界解析からも同様の結果を得た(図5b)。つまり、ナノ粒子の積層数が1層から20層(1NPから20NP)へ増加するに従い反射率の向上及びピーク分離が理論的にも実証された。故に、ITOナノ粒子の3次元的な積層制御が赤外域で高い反射性能を実現するために重要な役割を果たし、ITOナノ粒子薄膜が反射遮熱(光反射によって赤外光をカット)として機能することが分かった。

ITO ナノ粒子薄膜からの共鳴反射スペクトルの起源を明らかにするために偏光反射測定(入射角: $\theta = 75^\circ$)を行った。図 6a に、ITO ナノ粒子薄膜(216 nm 膜厚)の偏光反射スペクトルを示す。s 偏光の場合、入射光の電場ベクトルは試料の平行方向と一致し、peak-I と peak-II の共鳴反射スペクトルに変化はない。しかし、p 偏光の場合(電場ベクトルは試料に対して垂直方向)は、peak-II の共鳴反射は消失して peak-I のみが観測された。これは、peak-II の反射性能は面内方向に沿ったプラズモン相互作用が関係し、peak-I は、面直方向に沿ったプラズモン相互作用による結果に基づく。共鳴反射ピークの波長分離の効果は、2 粒子ダイマーや 2 次元ナノドットアレイ構造においても観測され、異なるプラズモン相互作用が関係する。

共鳴反射スペクトルで観測された peak-I と peak-II の光学的性質について、FDTD 法を用いた 3 次元電磁界解析から同様に考察した。一般的に、ナノ粒子間のプラズモン相互作用はナノ粒子間ギャップ内に強い光電場増強を与える。図 6b に、ITO ナノ粒子薄膜の面直及び面内方向に対する光電場(電荷)分布を示す。中赤外域における peak-II は面内方向に沿って 2 次元的な光電場分布を持つ。一方、近赤外域における peak-I は、面直及び面内方向に対して光電場増強が確認された。故に、peak-I と peak-II の共鳴反射の光学メカニズムが偏光反射測定及び理論的考察から明らかにされ、面直と面内方向に沿った 3 次元的なプラズモン相互作用が関係する。

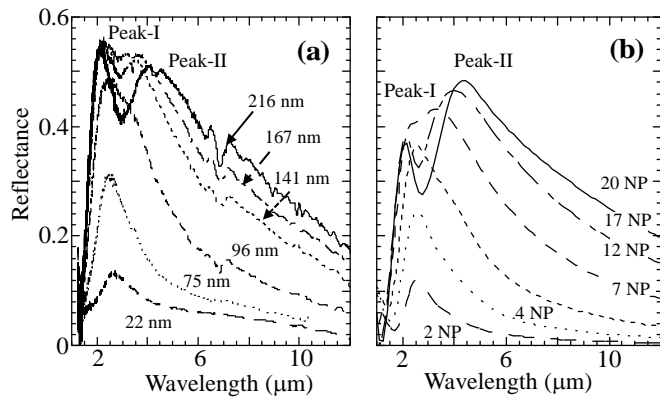


図 5. (a) ITO ナノ粒子薄膜の共鳴反射スペクトルの膜厚依存性。(b) FDTD 解析による ITO ナノ粒子薄膜の共鳴反射スペクトルの層厚依存性。

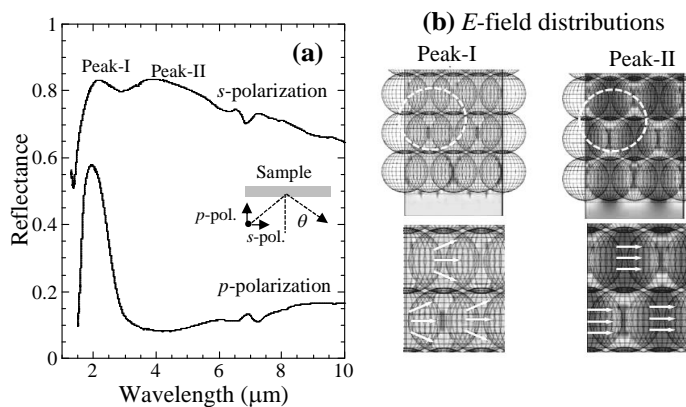


図 6 (a) ITO ナノ粒子薄膜の偏光反射スペクトル。挿入図は、試料に対する p 偏光と s 偏光の関係。(b) ITO ナノ粒子薄膜の FDTD 解析による 3 次元電磁界分布の可視化。

4.3 表面プラズモン共鳴の電場励起

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 7a 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)

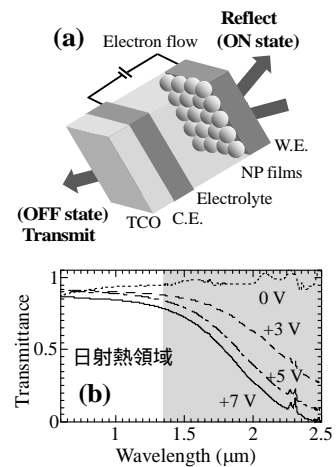


図 7. (a) 電気化学的クロミックデバイス構造図。(b) 電子ドーピングによる電子濃度制御。

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7b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。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計8件（うち査読付論文 8件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 T.H.H.Le, T. Matsushita, R.Ohta, Y. Shimoda, H. Matsui, T. Kitamori	4. 巻 11
2. 論文標題 Infrared-compatible nanofluidic devices for plasmon-enhanced infrared absorption spectroscopy	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Micromachine	6. 最初と最後の頁 1062
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.3390/mi11121062	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 Y. Kuranaga, *H. Matsui, A. Ikehata, Y. Shimoda, M. Noiri, Y. L. Ho, J. J. Delaunay, Y. Teramura, and H. Tabata	4. 巻 3
2. 論文標題 Enhancing detection sensitivity of ZnO based plasmonic sensors using capped dielectric Ga2O3 layers for real-time monitoring of biological interactions	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Applied Bio Materials	6. 最初と最後の頁 6331
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsabm.0c00792	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 J.K. Clark, Y.L. Ho, H. Matsui, B. Vilquin, H. Tabata and J.J. Delaunay	4. 巻 7
2. 論文標題 Photo-induced metal-like phase of VO2 with sub-ns recovery	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 ACS Photonics	6. 最初と最後の頁 2395
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsp Photonics.0c00280	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -
1. 著者名 K. Kato, H. Matsui, H. Tabata, M. Takenaka and H. Takagi	4. 巻 8
2. 論文標題 Improvement in Electrical Characteristics of ZnSnO/Si Bilayer TFET by W/Al2O3 Gate Stack	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 EEE Journal of the Electron Devices Society	6. 最初と最後の頁 341-345
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/JEDS.2020.2982424	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kato, K.W. Jo, H. Matsui, H. Tabata, T. Mori, Y. Morita, T. Matsukawa, M. Takenaka and S. Takagi	4. 巻 67
2. 論文標題 P-channel TFET operation of bilayer structures with type-II hetero tunneling junction of oxide- and group-IV semiconductors	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 IEEE Transactions on Electron Devices	6. 最初と最後の頁 18801-886
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/TED.2020.2975582	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 H. Matsui, T. Hasebe, N. Hasuike and H. Tabata	4. 巻 1
2. 論文標題 Plasmonic Heat Shielding in the Infrared Range Using Oxide Semiconductor Nanoparticles Based on Sn-Doped In ₂ O ₃ : Effect of Size and Interparticle Gap	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 ACS Applied Nano Materials	6. 最初と最後の頁 1853-1862
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acsnm.8b00260	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 K. Kato, H. Matsui, H. Tabata, M. Takenaka and S. Takagi	4. 巻 112
2. 論文標題 TiN/Al ₂ O ₃ /ZnO gate stack engineering for top-gate thin film transistors by combination of post oxidation and annealing	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics Letters	6. 最初と最後の頁 162105
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1063/1.5020080	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

1. 著者名 J. K. Clark, Y. L. Ho, H. Matsui and H. Tabata	4. 巻 10
2. 論文標題 Optically Pumped Hybrid Plasmonic-Photonic Waveguide Modulator Using the VO ₂ Metal-Insulator Phase Transition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 IEEE Photonic Journal	6. 最初と最後の頁 4800109
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1109/jphot.2017.2784429	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている (また、その予定である)	国際共著 -

〔学会発表〕 計8件（うち招待講演 7件 / うち国際学会 4件）

1. 発表者名 松井裕章
2. 発表標題 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
3. 学会等名 レーザー学会（招待講演）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 松井裕章、田畑仁
2. 発表標題 酸化物半導体ナノ粒子界面と熱輸送制御
3. 学会等名 応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 H. Matsui
2. 発表標題 Infrared plasmonics based on oxide semiconductors
3. 学会等名 World Congress of Materials Research and Technology（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Matsui
2. 発表標題 Infrared surface plasmons on oxide semiconductors for biochemical sensing platforms
3. 学会等名 International Conference on Nanotechnology and Nanoscience（招待講演）（国際学会）
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Matsui
2. 発表標題 Oxide semiconductor plasmonics in the infrared range for Modern life
3. 学会等名 International Conference of Laser and Optics 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 H. Matsui
2. 発表標題 Oxide semiconductor plasmonics for infrared applications
3. 学会等名 The Collaborative Conference on Materials Research 2018 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松井裕章
2. 発表標題 酸化半導体プラズモニックマテリアルの設計と透明反射遮熱断熱フィルムへの応用
3. 学会等名 プラズモニクスの原理、物性と光学材料、デバイスへの応用技術 (招待講演)
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 松井裕章
2. 発表標題 生体分子・生体ガス検出に向けたSPRの展開と展望
3. 学会等名 次世代医療技術研究会 (招待講演)
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 H. Matsui	4. 発行年 2018年
2. 出版社 In-Tech Publisher	5. 総ページ数 15
3. 書名 Noble and Precious Metals Properties, Nanoscale Effects and Applications	

〔産業財産権〕

〔その他〕

<p>https://park.itc.u-tokyo.ac.jp/matsui-group/</p>
--

6. 研究組織

	氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考
研究分担者	池羽田 晶文 (Ikehata Akifumi) (40342745)	国立研究開発法人農業・食品産業技術総合研究機構・食品研究部門・ユニット長 (82111)	
研究分担者	J・J Delaunay (Delaunay Jean-Jacques) (80376516)	東京大学・大学院工学系研究科(工学部)・准教授 (12601)	

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関
---------	---------