様　式　Ｃ－１９、Ｆ－１９－１、Ｚ－１９　（共通）

科研費 KAKENHI

科学研究費助成事業　　研究成果報告書

令和　４ 年　６ 月　４ 日現在

機関番号：１５３０１
研究種目：研究活動スタート支援
研究期間：2020～2021
課題番号：２０Ｋ２２３９４

研究課題名（和文）クロミック材料混成メタマテリアルによる熱的論理回路の創成

研究課題名（英文）A creation of thermal logic circuit using metamaterial consisting of multiple chromic materials

研究代表者
磯部　和真（Isobe, Kazuma）

岡山大学・自然科学学域・助教

研究者番号：１０８８０１８０

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費）　　2,200,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では，温度の大小によって屈折率が大きく変化する二酸化バナジウムを用いて，幅広い波長範囲の放射率の大小が入れ替わる熱スイッチの創成に取り組んだ．本研究で数値解析をベースに見出した多層薄膜型の熱スイッチは，太陽光の主成分である可視光と地表からの放射冷却に関与する赤外線の吸収，放射量を同時に制御が可能である．放射率に影響する薄膜内部で生じる共鳴現象の解析を通じて，多層薄膜の設計次第では外部からの電力の投入なしに，低温あるいは高温環境下で受熱もしくは放熱を自律的に促進可能となるという展望を示すことができた．

研究成果の学術的意義や社会的意義
昨今，省エネルギー化やゼロ炭素といった，地球環境へ配慮した社会の実現へ向けた技術の開発が急務とされている．本研究の主眼である熱スイッチや論理回路は，人類の快適な生活に不可欠な温熱環境を，周囲の環境に応答して外部動力を必要とせずに自律制御する技術である．本研究では，特に光やふく射が関わる熱の授受を周囲温度によって制御することに注力した．結果として，理論的にではあるが地表面の温度に強く影響する太陽光の吸収量と放射冷却の強度を同時に操る機能性複合材料を提案するに至り，今後の実証実験へ向けた足がかりを築くことができた．

研究成果の概要（英文）：The metal-insulator transition, exhibited by vanadium dioxide (VO2), significantly affects the refractive index of VO2 depending on its temperature. In this study, multilayered thin films consisting of VO2 were proposed to create a thermal switch switching its emissivity over a broadband wavelength. Through numerical simulations, the multilayered film exhibited a suitable switching property both for the sunlight absorption and radiative cooling depending on its temperature. Moreover, the multilayered thin film showed its potential to automatically control the radiative energy balance to keep its temperature constant without external power.

研究分野：熱工学

キーワード：熱放射　二酸化バナジウム　メタマテリアル　熱スイッチ

※科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

１．研究開始当初の背景

未利用熱エネルギーの有効利用や，高度集積が進む半導体デバイスからの適切な放熱等を進めるため，物質の温度を始めとする物理量に対して非線形に熱流を制御するデバイスの需要が高まっている．その一例である熱スイッチは，それ自身の温度の高低や内部の電位差等を判別して熱伝導率やふく射放射率といった伝熱特性の大小を自動的にかつ外部からの動力なしで切り替えるデバイスであり，例えば周囲の環境温度によらず熱スイッチで囲まれた領域の温度を自動的に一定に保つ熱機関の実現を可能とする．熱スイッチに関する学術領域の主題は，熱スイッチのオン，オフの別に対する熱コンダクタンス比を高くし，スイッチング時の応答性を高めることであった．しかし，これまでの熱スイッチはあくまでそれぞれ特定の変量の大小のみによって起動する一元的なものであった．ここで第二，第三の変量の大小によって決定される真理値（命題の真偽（1, 0）を示す値，仮に大＝1，小＝0 とする）の条件次第で熱コンダクタンスの大小を自由に操作することが可能となれば，より高度な熱流制御機能を実現可能となる．そこで本研究課題では，温度や熱スイッチにかかる電位差といった複数の変量の大小を真理値として熱コンダクタンスの高低を制御するより高度な熱スイッチ，いわば熱論理回路の実現可能性を追求した．

２．研究の目的

本研究課題では熱論理回路の実現へ向けて，ふく射伝熱に起因する熱流の制御に注目した．ふく射伝熱が大きく影響を及ぼしている現象として，地表面における太陽光の吸収と，地表面からの熱放射，いわゆる放射冷却がある．これらの強さはふく射を放射もしくは受光する材料の反射率によって決まるため，これを制御する熱スイッチとして温度を真理値とするサーモクロミック材料が注目されている．特に二酸化バナジウム（VO_2）は一定の温度以上では反射率の高い金属として，それ以下では反射率の低い絶縁体として振る舞う特徴を有しているため，夏期には太陽光を強く反射し冬期には逆に吸収を促進する熱スイッチを作ることができる．しかし，温度のみを基準に反射率を変調する熱スイッチでは夏，冬の夜における放射冷却の阻害もしくは促進を進めることとなる．ここで，異なる変調基準を導入するため，例えば電気化学反応（電位差）によって色を変化させるエレクトロクロミック特性を有する五酸化バナジウム（V_2O_5）と融合させた機能性材料の実現を目的として，当初研究を進めていた．

ふく射に関する熱スイッチや熱論理回路としてスイッチング前後の反射率の比を高めるためには，光の波長よりも小さいスケールの微細構造を材料表面に付与するなどして反射率や放射率を材料本来のものから変化させる試みが有効である．この観点から微細構造に関する予備的な数値シミュレーションを遂行する過程で，太陽光（可視光）と放射冷却（赤外光）の両方の波長域の放射率を個別に制御可能な構造の手がかりを見つけることができた．すなわち，冬期には太陽光の反射と放射冷却を抑制しつつも夏季には逆に両者を促進することができれば，単純な熱スイッチであっても，十分に地表面の温度制御に寄与できると推測される．そこで，幅広い波長域のふく射放射率を同時に制御する熱スイッチの実現へと目的をシフトさせて研究の遂行に努めた．

３．研究の方法

(1) 数値シミュレーション

幅広い波長域に渡る反射率や放射率を制御する熱スイッチの実現へ向けて，時間領域差分（Finite difference time domain: FDTD）法による数値シミュレーションを行い，VO_2 を含む微細構造周囲のふく射場（電磁場）を解析し，微細構造の持つ放射率を明らかにした．この時，シミュレーションにはマサチューセッツ工科大学の研究グループにより公開されているフリーソフトウェアを用いた[1]．解析対象としては図 1 に示す，金の基板層上に絶縁体である SiO_2 を 2 層の VO_2 層で挟んだ多層膜を載せた構造を採用した[2]．この時，最上層の VO_2 には周期的なスリットが入っている．これは，VO_2 が金属として振る舞うときに赤外域の放射率を増大させることを意図したものであり，研究代表者の先行研究により数値解析的にも実験的にも有望性が示されているものである[3]．

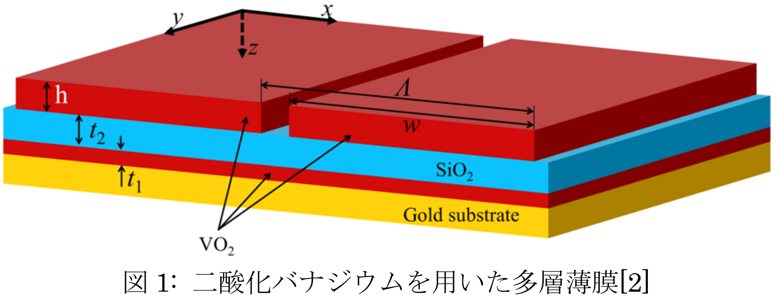

図 1：二酸化バナジウムを用いた多層薄膜[2]

(2) 二酸化バナジウム薄膜の成膜

数値シミュレーションにより示された微細構造の熱スイッチとしての性能を実証することを目指し，VO_2 薄膜の成膜手法の確立に関する基礎的な取り組みを進めた．過去にはパルスレーザー堆積法や化学気相蒸着法により良質な VO_2 を成膜した結果が報告されているが，ある程度厚みや面積のある VO_2 薄膜が必要であるという観点から，本研究ではゾルゲル法を採用した．本手法では前駆体ゾルに基板を含浸させ，それを緩やかに一定速度で引き上げることで基板上に数百 nm 厚のゲル膜を堆積させる．その後，雰囲気電気炉で酸化あるいは還元雰囲気で焼成することにより，二酸化バナジウムの結晶を得ることを目指した．

４．研究成果

(1) 数値シミュレーション

図 2 に図 1 の多層膜構造が有する吸収率（=放射率）のスペクトルを示す．赤線は VO_2 が金属として振る舞う時の吸収率であり，本来の反射率が比較的高いために可視光領域の吸収率は比較的低く抑えられている．一方で，大気が赤外線を透過させるため放射冷却への寄与が大きくなる波長 7.5~14.0 μm において高吸収率のピークが 3 つ存在している．これは，周期的なスリット構造によって，SiO_2 層と金属 VO_2 層との間に表面プラズモン/フォノンポラリトンと呼ばれる強いふく射場が，波長を絞って励起されるためである．この，スリットの水平方向の周期に従う表面フォノンポラリトンは，VO_2 が絶縁体として振る舞うときには生じないため，青線で示す通り低温時の波長 10 μm 前後の吸収率は比較的小さく，空気と SiO_2 の界面にてわずかに生じる表面フォノンポラリトン共鳴に起因する半値幅の小さいピークが 2 つ確認されるのみである．その代わり，太陽光の寄与が大きい波長 2.0 μm 以下では吸収率が 0.8 以上と高めの値を取っている．これは，金の反射層の上に絶縁体 VO_2，SiO_2，絶縁体 VO_2 と屈折率の異なる透明な層を垂直方向に複数積層させることで，薄膜内部において可視光の多重干渉が引き起されるためである．このように，薄膜の水平方向と垂直方向に対してそれぞれ異なる物理現象が関与するように構造の設計を行うことで，幅広い波長範囲に渡って放射率を制御可能であることが明らかとなり，太陽光吸収と放射冷却を同時に制御する熱スイッチの実現へ向けて有望な指針を得ることが出来た．

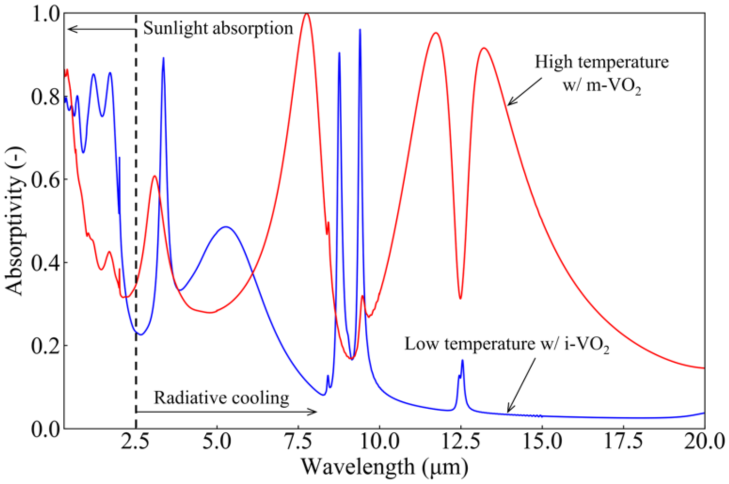

図 2: 温度の高低によるふく射吸収率の変化[2]

(2) 二酸化バナジウム薄膜の成膜

シミュレーションで示唆された微細構造とは直接的には繋がらないが，過去の研究で成膜実績のある Si 及び Al_2O_3 を基板としてゾルゲル法による成膜を行い，手法の確立に努めた．X 線回折による測定結果から，いずれの基板を用いた場合も酸化あるいは真空雰囲気での焼成後には V_2O_5 が，還元雰囲気での焼成後には VO_2 が多く検出された．しかし，VO_2 との格子整合性の比較的高い Al_2O_3 基板を用いた場合と比較して整合性が極めて低い Si 基板を用いた場合は焼成に必要な時間が長く，再現性も低下することが分かった．更に整合性の低い金あるいは SiO_2 上への VO_2 成膜を行う際にも同様の事例が生じることが予測されるため，今後の研究発展に伴い成膜手法のさらなる改善が必要となることが示唆された．

以下に本文中で引用した文献を示す．

[1] A.F.Oskooi, D.Roundy, M.Ibanescu, P.Bermel, J.D.Joannopoulos, S.G.Johnson, “Meep: A flexible free-software package for electromagnetic simulations by the FDTD method”, *Computer Physics Communications*, **181** (3), 687 (2010).

[2] K.Isobe, M.Tomioka, Y.Yamada, A.Horibe, “Absorptivity control over the visible to mid-infrared range using a multilayered film consisting of thermochromic vanadium dioxide”, *International Journal of Thermophysics*, **43** (3), 44 (2022).

[3] K.Isobe, R.Okino, K.Hanamura, “Spectral absorptance of a metal-semiconductor-metal thin-multilayer structured thermophotovoltaic cell”, *Optics Express*, **28** (26), 40099 (2020).

５．主な発表論文等

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

１．著者名 Isobe Kazuma、Tomioka Minoru、Yamada Yutaka、Horibe Akihiko	４．巻 43
２．論文標題 Absorptivity Control Over the Visible to Mid-Infrared Range Using a Multilayered Film Consisting of Thermochromic Vanadium Dioxide	５．発行年 2022年
３．雑誌名 International Journal of Thermophysics	６．最初と最後の頁 44
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1007/s10765-021-02944-4	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 －

〔学会発表〕　計3件（うち招待講演　0件／うち国際学会　0件）

１．発表者名 磯部和真，山田寛，堀部明彦
２．発表標題 二酸化バナジウム-シリカ界面における表面フォノン制御
３．学会等名 第42回日本熱物性シンポジウム
４．発表年 2021年

１．発表者名 富岡穂，磯部和真，山田寛，堀部明彦
２．発表標題 金属-絶縁体相転移によるふく射吸収率スイッチング
３．学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
４．発表年 2021年

１．発表者名 富岡 穂，磯部 和真，山田 寛，堀部 明彦
２．発表標題 二酸化バナジウム薄膜の波長選択的ふく射吸収率の温度依存性
３．学会等名 日本機械学会 中国四国支部 第59期総会・講演会
４．発表年 2021年

〔図書〕　計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

－

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

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