

令和 2 年 6 月 10 日現在

機関番号：11301

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2017～2019

課題番号：17K14075

研究課題名（和文）2次元q分解EELS解析法の構築と熱線遮蔽材電子励起の局在性評価への応用

研究課題名（英文）Electron excitation of heat shielding material studied by momentum transfer resolved EELS

研究代表者

佐藤 庸平 (Sato, Yohei)

東北大学・多元物質科学研究所・准教授

研究者番号：70455856

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 4,800,000円

研究成果の概要（和文）：熱線遮蔽材料として用いられている六方晶Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>結晶(CWO)の、キャリア電子によるプラズモン振動の異方性を解明するため、運動量移送分解電子エネルギー損失分光法(q-EELS)を実施し、CWOのプラズモン振動の結晶方向依存性を明らかにした。結晶方向に依存して異なるエネルギーのプラズモン振動を計測することに成功した。この結果から、異方的な2つのプラズモンモードが高効率光遮蔽性能の起源であることが明らかになった。本解析手法による光散乱メカニズムの解明は、さらなる高効率フィルター材料を開発するための指針となり、新しい光機能性を持つマテリアルデザインへ役立つと期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究により、電子顕微鏡を用いた運動量移送分解電子エネルギー損失分光法(q-EELS)の解析法を構築した。この手法を用いて、実用材料である熱線遮蔽物質Cs<sub>0.33</sub>WO<sub>3</sub>のプラズモン振動の異方性を明らかにした。近赤外領域で励起される2つのプラズモン振動モードが、広いエネルギー範囲の近赤外光を吸収する起源であることが明らかになり、高効率光吸収機構の解明に成功した。本解析手法による光散乱メカニズムの解明は、さらなる高効率フィルター材料を開発するための指針となり、新しい光機能性を持つマテリアルデザインへ役立つと期待される。

研究成果の概要（英文）：Cs-doped hexagonal WO<sub>3</sub> (CWO) is used as a solar heat-shielding material for windows, in which plasma oscillation due to carrier electrons (carrier plasmon) plays an important role for near infrared scattering. Despite the hexagonal crystal structure of CWO, the anisotropic properties of the carrier plasmons have not been investigated. This study reports the momentum transfer resolved electron energy-loss spectroscopic measurements of CWO to investigate the anisotropic properties of carrier plasmons.

The experimental results clarified that the two plasma oscillation modes at 1.2 and 1.8 eV have different excitation properties in CWO. One plasma oscillation at 1.2 eV was oscillation mode along the ab plane with a large damping effect. Another mode at 1.8 eV was an oscillation along the c-axis with a small damping effect. These anisotropic plasmon modes led to an accurate understanding of the heat-shielding mechanism.

研究分野：固体物性

キーワード：電子エネルギー損失分光法 熱線遮蔽材料

## 様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

### 1. 研究開始当初の背景

太陽光からの近赤外光 (NIR 光) をカットする熱線遮蔽フィルターの開発が行われている。このフィルターは、車や電車、部屋の窓材に利用され、室内の温度上昇を防ぐ機能を有していることから、省電力効果が期待される。NIR 光は、フィルター内に分散しているナノサイズの金属微粒子によって散乱される。金属粒子の表面で誘起されるキャリア電子の集団振動 (プラズモン) が、光と相互作用することで、NIR 光を散乱することが原因と考えられている。NIR 光を優位に遮蔽する材料として、六方晶構造をした Cs ドープ  $\text{WO}_3$  (CWO) が用いられている。この材料は近赤外領域の広い範囲の光を散乱することから、効率のよいフィルター材料として実用化されている。しかし、これまでなぜこの材料が広いエネルギー範囲の NIR 光を吸収する機能を有するのか、明らかではなかった。

これまでの研究では、CWO 結晶内の低密度キャリア電子は等方的に運動する性質を持つと仮定して解析が行われてきた。しかし CWO 結晶が六方晶という非等方的な結晶構造であることを考慮すると、キャリア電子は結晶方向に依存して運動性が異なり、プラズモン振動は結晶の方向によって異なる振動数を持つことが予想される。そのため、CWO の異方的な誘電特性を明らかにし、プラズモン振動の結晶方向依存性を調べるのが重要である。

CWO のキャリア電子に起因したプラズモン振動の結晶方位依存性を調べる上で、運動量移送分解電子エネルギー損失分光 (q-EELS) 法が有効である。我々の研究グループでは、企業と共同で開発したモノクロメータ搭載透過型電子顕微鏡を用いて、q-EELS 測定による物性解析手法の構築を行ってきた。本測定手法を CWO 結晶に適用することで、キャリア電子によるプラズモン振動の異方性を解明することが期待できる。

### 2. 研究の目的

本研究の目的は、我々のグループで構築してきた q-EELS 測定の解析手法を CWO 結晶に適用し、キャリア電子によるプラズモン振動の結晶方位依存性を明らかにすることである。実験で得た E-q マップを解析するためのスクリプトコードを作成し、q-EELS 測定解析システムの構築を行う。実験的に E-q マップを 2 つの運動量方向 ( $q//0001$  と  $q//1120$ ) で取得し、キャリア電子に起因したプラズモンの q 依存性の測定を行い、NIR 光吸収効果の起源を明らかにする。

### 3. 研究の方法

q-EELS 測定は、東北大学多元物質科学研究所に設置している、モノクロメータ搭載透過型電子顕微鏡を用いて行った。図 1 に q-EELS 測定の実験概要を示す。試料面上に電子プローブを収束し、試料を高さ方向に移動させると、対物レンズの結像面に電子回折図形が形成される。この回折図形を、非弾性散乱電子を分光するスペクトロメータ (フィルター) の入口に結像させ、この位置にスリットを挿入する。フィルターを通過した電子はエネルギー分散方向にスペクトルを形成し、スリット長手方向に運動量移送に対応した強度を投影するため、得られる 2 次元強度分布は縦軸エネルギーロス量、横軸運動量移送量の E-q マップとなる。

実験で得られた E-q マップは、フィルターの収差のため運動量移送方向が扇形に歪曲している。運動量移送方向が直線になるように、画像解析用のスクリプトを python を用いて作成した。このスクリプトを用いると、E-q マップの縦軸、横軸のエネルギー校正が可能であり、各 q 値に対する EELS スペクトルの強度分布用データの出力も可能であり、効率的にデータ解析を行うことが可能になった。

q-EELS 測定に最適なモノクロメータ TEM のレンズ条件を見出すことに成功した。その結果、試料の直径 200nm の範囲から、エネルギー分解能 0.23eV、運動量移送分解能  $0.05 \text{ \AA}^{-1}$  の測定性能で実験を行うことが可能となり、近赤外光エネルギー領域の光学特性を調べる上で十分な性能を実現した。

### 4. 研究成果

図 2 (a), (b) は、CWO 結晶から取得した E-q マップである。(a) は  $q//0001$  方向に対応し CWO 結晶の c 軸に沿った運動量移送の E-q マップであり、(b) は  $q//11-20$  方向に対応し、CWO 結晶の ab 面方向に沿った運動量移送のマップである。1-2eV 付近の強度が、キャリア電子に起因したプラズモン強度である。(a) と (b) で異なるプラズモン分散が明瞭に観測できる。(c)・(d) は、それぞれ (a)・(b) のマップから得られる EELS スペクトル強度の q 依存性である。 $q=0 \text{ \AA}^{-1}$  では 2 つのピーク A (1.2eV) と B (1.8eV) が観測される。0001 方向 (c 軸方向) の q 値が大きくなると、ピーク B が支配的に励起され、高エネルギー側へシフトし、ピーク A の強度は減少する。11-20 方

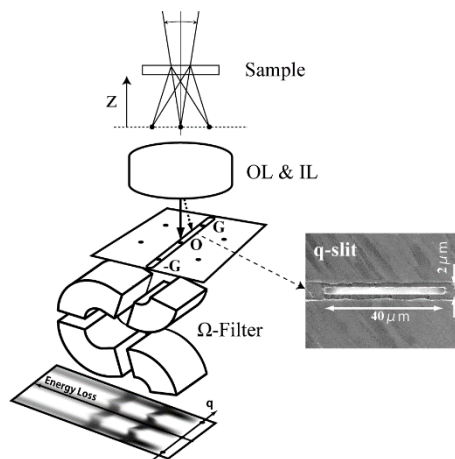


図 1 : q-EELS 測定の実験概要。

向(ab面方向)の $q$ 値が大きくなると、ピークAが支配的となり、ピークBは観測できなくなる。有限の $q$ 値のプラズモンピークは、その方向で波長 $1/q$ のキャリア電子の疎密波(プラズモン)が励起されていることを表す。よって、1.8eVのピークはc軸方向のプラズモン振動に対応し、1.2eVはab面方向の振動であることを表す。

この様に、 $q$ の2つの方向に対して異なるプラズモン振動が実験的に確認できた。CWOの誘電特性の異方性は、偏光した光の反射スペクトル測定でも報告されている。光の偏光方向がc軸に平行な場合は、1.85eVにプラズマエッジと呼ばれる、反射率の急激な低下が観測され、偏光方向がab面方向の光では、プラズマエッジは1.24eVで観測される。各偏光方向に対するプラズマエッジのエネルギー位置は、本研究で $q$ が小さい時のプラズモンに対応する。よって、運動量移送分解EELS測定は光の偏光測定の結果と良い一致を示す。

CWOのプラズモン振動の結晶

方向依存性は、CWOがNIR光吸収フィルターとして優れた機能を有していることの起源と考えられる。NIR光吸収フィルターはCWOのナノ粒子によって機能を発現している。フィルター内では、ナノ粒子のc軸方向、ab面方向の両方の表面プラズモン振動が励起される。バルクにおいてプラズモン振動がc軸・ab面方向で異なっていることから、ナノ粒子の表面プラズモンも2つの異なるモードで振動する。この2つの振動モードが広いNIR光エネルギー領域の光を吸収する原因であり、効率の良い光フィルター性能を発現すると理解することができる。

図3は、ピークA・Bのプラズモンエネルギーの $q$ 依存性を示したものである。自由電子ガスモデルにおけるプラズモンエネルギー $q$ 依存性は $q^2$ 分散を示すことが特徴であるが、本研究で得られたプラズモンエネルギーの $q$ 分散関係は、自由電子ガスモデルとは異なった振舞いを示す。ピークBは $q$ の増加とともに、線形にエネルギーが増加するのに対し、ピークAでは、 $q < 0.20 \text{ \AA}^{-1}$ ではプラズモンエネルギーはほぼ一定であり、 $q > 0.25 \text{ \AA}^{-1}$ では高エネルギー側へのシフトが観測された。

CWOのバンド構造の理論計算が報告されており、伝導帯底付近のバンドは3つのタングステン5d軌道で構成されている。c軸方向では、全てのdバンドがフェルミエネルギーを持ち、金属的であるのに対して、ab面方向では1つの5dバンドは平坦になり、他2つのバンドもエネルギー分散が小さく有効質量の大きいバンド構造をしている。よって、CWOはc軸方向に擬1次元的金属バンドを有しているとみなすことができる。1次元金属バンドのプラズモンエネルギー $q$ 依存性は、その他の材料でも報告されており、プラズモンエネルギーは $q$ に対して線形に分散することが報告されている。以上のことから、プラズモンエネルギーの $q$ 依存性は、伝導帯のバンド構造に依存しており、バンド構造解析の手段として運動量移送分解EELS測定が活用できると期待できる。

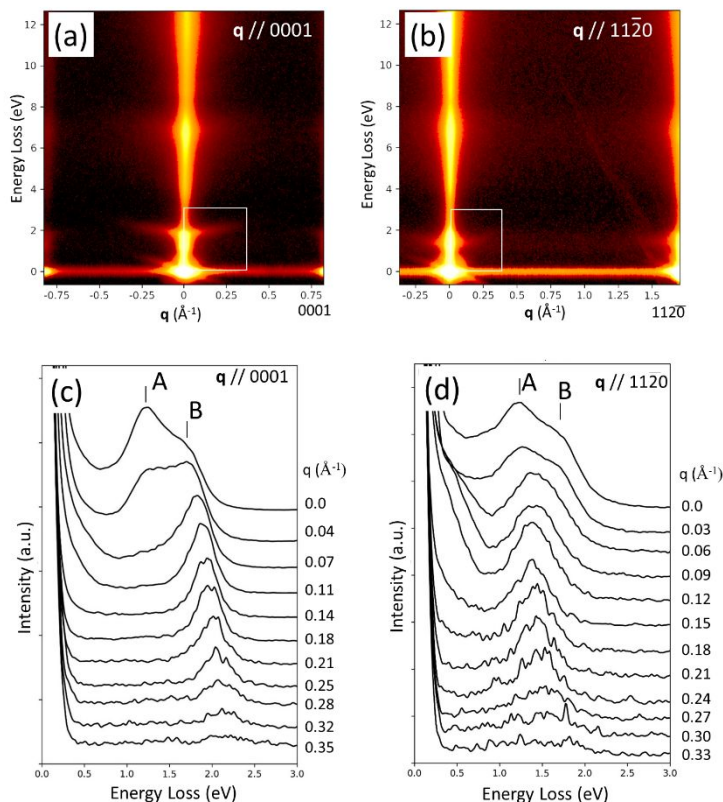


図2: CWO結晶から取得したE-qマップと、EELSスペクトル強度分布の運動量移送依存性。

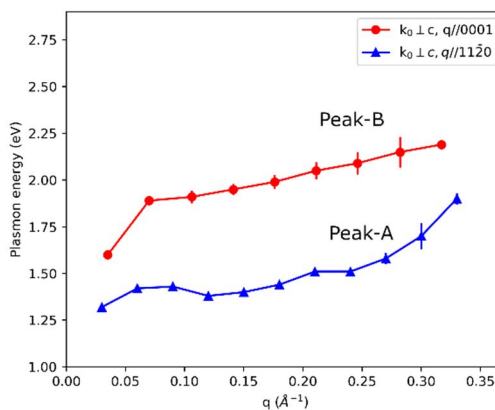


図3: ピークA・Bのプラズモンエネルギー $q$ 依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 1件）

|                                                                                 |
|---------------------------------------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>Yohei Sato, Masami Terauchi, and Kenji Adachi                        |
| 2. 発表標題<br>Momentum transfer resolved EELS study of anisotropic carrier plasmon |
| 3. 学会等名<br>International Microscopy Congress 19th (国際学会)                        |
| 4. 発表年<br>2018年                                                                 |

|                                                |
|------------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>佐藤庸平、岩下哲士、町田佳輔、寺内正己、森戸春彦、山根久典、足立健治  |
| 2. 発表標題<br>運動量移送(q)分解EELSによる機能性材料中のキャリア電子特性の研究 |
| 3. 学会等名<br>日本金属学会春季講演大会                        |
| 4. 発表年<br>2019年                                |

|                                              |
|----------------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>佐藤庸平                              |
| 2. 発表標題<br>運動量移送分解EELS測定によるCsドープW03の電子構造研究II |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会                            |
| 4. 発表年<br>2017年                              |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>佐藤庸平                       |
| 2. 発表標題<br>qEELSを用いたLaB6キャリアープラズモンの研究 |
| 3. 学会等名<br>日本顕微鏡学会関東支部講演会             |
| 4. 発表年<br>2018年                       |

|                                       |
|---------------------------------------|
| 1. 発表者名<br>佐藤庸平                       |
| 2. 発表標題<br>qEELS測定による電子ドープW03の電子構造の研究 |
| 3. 学会等名<br>日本物理学会                     |
| 4. 発表年<br>2018年                       |

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

|  | 氏名<br>(ローマ字氏名)<br>(研究者番号) | 所属研究機関・部局・職<br>(機関番号) | 備考 |
|--|---------------------------|-----------------------|----|
|--|---------------------------|-----------------------|----|