

令和 6 年 6 月 2 日現在

機関番号：12608
研究種目：基盤研究(B) (一般)
研究期間：2020～2023
課題番号：20H02084
研究課題名(和文) 表面プラズモンのファブリペロー干渉による波長選択とその近接場光発電への展開

研究課題名(英文) Spectral control of surface Plasmon by Fabry-Perot interference and its application for near-field thermophotovoltaic power generation

研究代表者
花村 克悟 (Hanamura, Katsunori)

東京工業大学・工学院・教授

研究者番号：20172950
交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,700,000円

研究成果の概要(和文)：赤外域における波長選択近接場光を用いた光起電力発電を目指し、グリッド状電極、pn接合薄膜GaSb層、裏面電極の3層構造電池を作製し、空乏層厚みに匹敵する薄膜GaSb半導体においてもそのバンドギャップ近傍のみの波長帯において発電できることを示した。また、金属絶縁体金属の3層構造の波長選択放射体と組合せ、波長選択近接場光輸送により、バンドギャップ波長近傍において黒体表面間の4倍ほどのふく射輸送となることを数値計算により示した。

研究成果の学術的意義や社会的意義
赤外域の近接場光輸送の波長を制御し、光起電力電池のバンドギャップ近傍の波長域のみを利用した発電システム構築の糸口を掴むことができた。このとき空乏層厚み程度のpn接合GaSb半導体においても発電可能であることを実証できたことは学術的に興味深い。また波長選択放射体と数百nmの隙間を介して組み合わせることにより黒体ふく射輸送に比べて4倍ほどふく射流束が大きくなることを示したことは社会的にインパクトが大きい。

研究成果の概要(英文)：Spectral control of near-field radiation is applied for thermophotovoltaic generation of electricity by manufacturing three layered cell consisting of a grid-shape top-electrode, a thin GaSb pn-junction layer and a flat bottom-electrode. The measured absorbance spectrum of the metal-semiconductor-metal structured cell has the maximum peak at the wavelength of 1.65 micrometer which is close to that of the bandgap of GaSb semiconductor. The absorbance reaches the value of 95%. The obtained short-circuit current density is 9 mA per square-centimeter. Moreover, even in the case of 100 nm p-n junction semiconductor thickness close to a depletion thickness, the open-circuit voltage reaches the value of 0.32 V. Combined with metal-insulator-metal structured emitter, the spectral controlled radiation flux is 4 times higher than that of blackbody's radiation transfer through numerical simulation.

研究分野：熱工学

キーワード：近接場ふく射輸送 波長制御 光起電力発電 エネルギー変換

1. 研究開始当初の背景

熱ふく射は、加熱された物質の各点を放射源として半球状に放射および伝播する電磁波として知られている。一般にはその温度と光学物性に従う強度と角度依存性および波長依存性を有するため、工学的に有効な特徴を付与するためには、指向制御や波長制御が欠かせない。このように遠くまで伝播する遠方場成分に加えて、放射体表面に近づくにつれて指数関数的に電磁場強度が増大する近接場光が表面近傍に局在していることが知られており、計測においても確認されている。この近接場光によるエネルギー輸送は遠方場成分に比べて十数倍となることが、温度差 20 度の 2 つの石英ガラスをナノオーダーの距離を隔てて向い合せた実験において確かめられている。また、近赤外域にバンドギャップを有する GaSb 半導体表面と 800 nm のタングステン製加熱面を近接場領域まで近づけた発電実験が本研究代表者により初めて行われている。さらに最近では、0.8cm×1.6cm サイズの Ni-GaSb ショットキーダイオード電池表面と同サイズのタングステン製平滑加熱面をおよそ 100nm まで近づけることに成功し、遠方場に比べておよそ 100 倍の発電密度となることが示されており、極めて魅力的なエネルギー変換への期待が高まっている。このとき、電力に変換されないバンドギャップ波長より長い波長成分 (GaSb においては波長 1.7 ミクロン以上) も近接場効果により電池へ大量に輸送されるため電池冷却水への熱損失となる。したがって、発電効率と発電密度を高めるには電池側と加熱面側の双方に、近接場光の波長制御に適した表面構造をそれらの光学物性に併せて構築することが不可欠となる。

本研究では選択波長光起電力発電用の電池として、100~200nm といった薄膜状の GaSb 半導体を裏面基板電極および光入射側ナノグリッド電極により挟み込んだ 3 層構造を提案する。ここで、表面のナノサイズのグリッド電極は、通電用電極の役割と同時に向い合う加熱面近傍に生じた近接電磁場をキャッチし、ナノサイズ構造であるからこそ電極側面に表面プラズモンを誘起させ、かつ互に向い合う電極側面間の電場を介して表面プラズモンを結合させる役割を担う。さらにこの結合表面プラズモンの波長を、裏面電極面からの電極高さとのファブリペロー干渉させることにより、発電に寄与する波長域の表面プラズモンが選択的に p 型-n 型半導体接合部の空乏層に導かれるとともに完全吸収されることが期待される。このファブリペロー干渉は、p 型と n 型半導体を合わせた厚みが通常のみクロンサイズでは生ずることはなく、薄いからこそ生じ、グリッド電極の高さを変えることにより干渉する波長をある程度自由に選択できる。

一方、この電池とナノオーダーの間隔を隔てて向い合う面には、タングステン金属(W)あるいはアルミドープ酸化亜鉛(Al-doped ZnO)の表面にナノサイズの周期的ピラー構造が付与された加熱面を用意する。このときピラー側面には表面プラズモンが形成され互に向い合うピラー側面の表面プラズモンが狭いピラー間溝の電場を介して結合することにより増強される。この表面プラズモンの波長が溝深さ(ピラー高さ)とファブリペロー干渉することにより、ピラー高さの選定により発電に寄与する波長のみ増強された近接場成分がピラー構造表面に生ずることが期待される。

様々な材料についてフォトニック結晶をはじめ多様な構造と組み合わせた近接場光の数値計算が特に国外において行われている。しかしいずれも非現実的であり、多様な組み合わせにより得られるエネルギー輸送とそこから見積もられる発電性能に終始している。例えば、表面プラズモン加熱面と向い合う半導体表面に深さ数百ナノメートルの周期的ナノホールを付与するなど、それが空乏層を貫通しかねない計算が散見される。現実味のある発電実験とそれに対応した数値計算を同時に進めている研究室は世界でも 2~3 か所と限られており、とくにセンチメートルサイズの面積を有する発電システムの実験は本研究代表者のみにより行われている。一方、島状金属・薄膜絶縁体・基板金属の 3 層構造による波長選択完全吸収面についての遠方場の数値計算は国内外において多く行われ、十分な知見が得られている。この薄膜絶縁体を薄膜半導体に変換するとともにそれを近接場光起電力発電へ展開する試みは本研究代表者独自の発想による。薄膜半導体を金属に挟み込む方法論とともにそこに生ずる電磁気学的な物理と熱ふく射(赤外線)から電気への近接場光輸送を介したエネルギー変換機構のサイエンスが明らかにできると考えられる。

2. 研究の目的

本研究は、薄膜状の光起電力半導体を裏面側の基板電極と光入射側のナノサイズグリッド電極により挟み込み、ナノサイズピラーアレイ構造を有する加熱面と数百ナノメートルの真空隙間を隔てて向い合せ、ピラー側面およびグリッド電極側面に生ずる表面プラズモンとそれらの高さとのファブリペロー干渉により、発電に寄与する波長範囲のみを選択的に増強および吸収することによって高効率かつ高密度な近接場光起電力発電を構築することを目的としている。

3. 研究の方法

本研究は、実験と数値シミュレーションにより進められた。まず、分子線エピタキシャル装置を用いて、格子定数がほぼ等しい InAs 基板に、Te ドープ Ga と Sb および Ga の分子線を使って n 型 GaSb 層をおよそ 50nm 厚み成長させる。このとき Te ドープ Ga の分子線圧により n 型 GaSb 半導体のキャリア濃度を変化させて、その表面モビリティが最大値となるように調整した。そのキャリア濃度はホール子効果測定により $7.35 \times 10^{17} / \text{cm}^3$ であり、モビリティは $2202 \text{ cm}^2/\text{Vs}$ とバルクの n 型 GaSb のそれに近い値となった。その分子線圧を用いて成長させた n 型 GaSb

にアンドープの p 型 GaSb を連続的におよそ 50nm 厚み成長させ pn 接合 GaSb 半導体層を製作する。その後の工程を図 1 に示す。その半導体層表面にワックスを塗布 (工程(1)) した後、塩酸により InAs 基板を完全に取り除く (工程(2))。別途、Si 基板に裏面電極である金(Au)をスパッタした表面に、この pn 接合 GaSb 薄膜を、蒸留水 1 滴を介して押しつける (工程(3))。これを乾燥させることによりファンデルワールス力接合となる。接合後にトリクロロエチレン (TCE)を用いてワックスを除去する(工程(4))、そして p 型 GaSb 層表面には通常の電子線描画、現像、Au 蒸着、そしてリフトオフを利用してグリッド状トップ電極を製作する。これにより、Au グリッド電極 pn 接合 GaSb 半導体薄膜 Au 裏面電極 Metal-Semiconductor-Metal: MSM) 構造電池となる。このとき、pn 接合 GaSb 半導体層厚みやトップ電極のグリッド形状については、そのバンドギャップ波長近傍が吸収率のピークとなるように有限差分時間領域(FDTD)法により設計されている。そのグリッド開口サイズはおよそ 300nm × 300nm であり幅 100nm、厚み 40nm である。この開口サイズについてリフトオフする際には高周波超音波洗浄機を利用した。この構造は波長選択電池として遠方場と近接場いずれにも利用できる。

製作された MSM 電池については、X 線回折(XRD)による GaSb 薄膜層の結晶性の確認、垂直入射 - 垂直反射 (実際には天頂角 15° 入射、15° 反射) 率スペクトルの測定、そして発電特性の測定を行った。

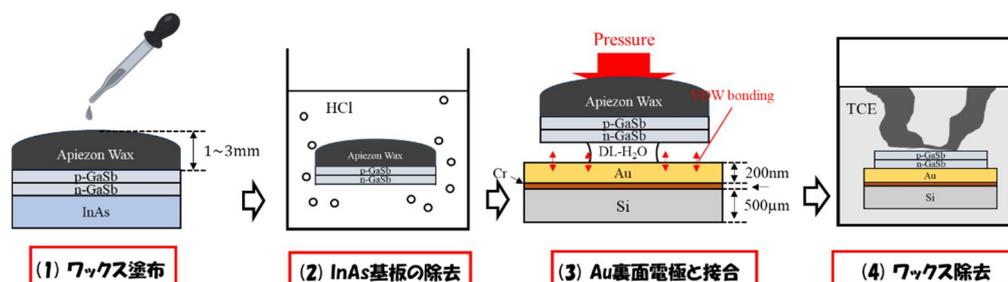


図 1 Au 電極 - pn 接合 GaSb 半導体薄膜 - Au 裏面電極(MSM)構造電池の製造プロセス

数値シミュレーションについては FDTD 法を用い、図 2 に示すような MSM 構造電池の遠方場入射方向に対する吸収率を求め、実験により得られた吸収率と比較した。また、GaSb 半導体薄膜内部の電場磁場についても詳細に明らかにした。

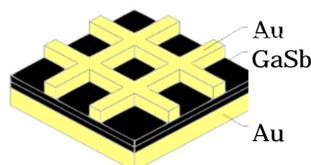


図 2 MSM 電池による遠方場光吸収率スペクトルの数値シミュレーションモデル

4. 研究成果

図 3 には、製作された電池の表面 SEM 像を示す。グリッド幅と開口サイズは設計値に近い 81nm と 320nm × 320nm である。このときグリッド電極の厚みは 42nm である。また pn 接合 GaSb 薄膜層の厚みはサンプルにもよるが、102nm (他のサンプル: 95 ~ 110nm)であった。XRD 測定により GaSb 薄膜層の結晶性も維持されていることを確認した。

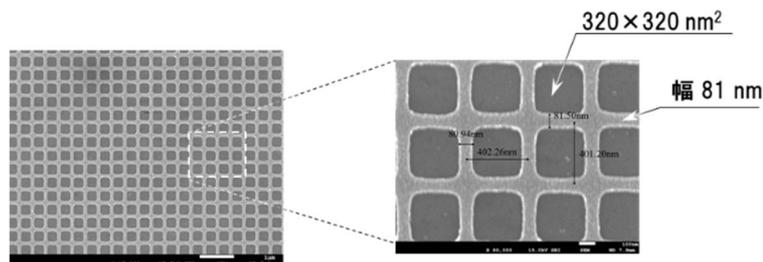
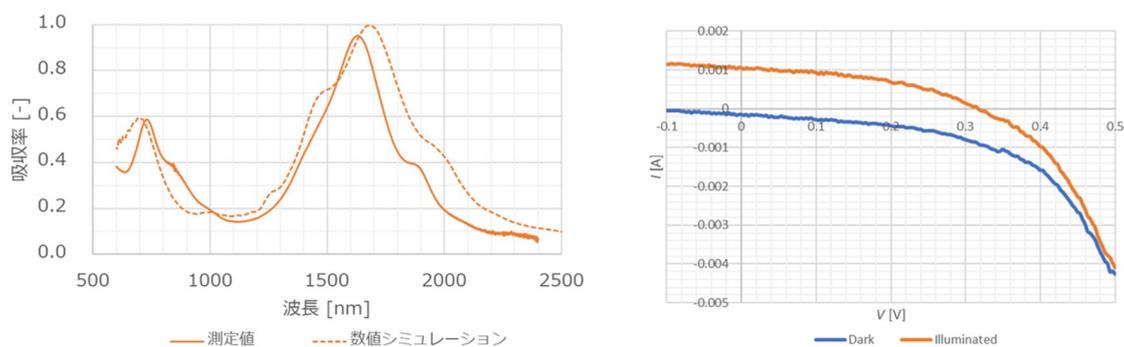


図 3 MSM 構造電池グリッド電極の SEM 像

図 4(1)には、この MSM 構造電池における垂直吸収率を示す。同時に FDTD による数値シミュレーション結果も薄膜 GaSb 層の厚み $d = 100 \text{ nm}$ について示されている。実線が測定値であり、そのピーク波長は 1650 nm と、GaSb のバンドギャップ波長である波長 1700 nm 近傍に位置している。その波長における吸収率も 0.95 に達し当初の狙いに近い結果が得られている。また、破線の数値シミュレーション結果はピーク波長が 1680 nm と実験結果に比べるとピーク波長がやや長波長側に位置している。図 4(2)には、本電池の発電特性を示す。青線(Dark)から、横

軸の負の印加電圧において電流が流れにくいといったダイオード特性が得られていることがわかる。これに照明をあてるとオレンジ線のように発電特性が得られた(Illuminated)。この時の開放電圧は 0.32V であり、短絡電流は 11mA (電流密度 9mA/cm²) であった。発電密度は必ずしも高くないがバンドギャップ近傍のみのふく射により発電可能であることを実証できた。さらに pn 接合 GaSb 半導体の厚みはその空乏層の厚み程度であるが、開放電圧が市販電池に比べて高くなっているなど内部電界が形成されていることも実証できた。



(1) 吸収スペクトル (2) 発電特性

図 4 MSM 構造電池の吸収スペクトルと発電特性

図 5 には、数値シミュレーションにより得られた、MSM 構造電池断面における電場磁場を示す。ここで、y 平面に電場が偏光したふく射(波長 1680nm)を上部から垂直に入射させたとき、磁場強度が最も高くなったときのスナップショットである。色の明暗は紙面垂直方向の磁場強度を表し、矢印は電気力線の方向を示している。下部の Au 裏面電極と上部のグリッド Au 電極に挟まれた GaSb 半導体薄膜内部に強い磁場(手前から紙面方向)が生じている。この磁場は入射ふく射に呼応して周期的に方向を反転している。この磁場を囲むように電界が時計方向に回転していることが矢印の方向からわかる。この電界の回転方向も入射ふく射に呼応して反転する。このように GaSb 半導体薄膜のほぼ全域にわたって電場磁場が周期的に反転することによりあたかも光子が空乏層に達し電子とホールに分けられることにより発電していると考えてよい。MSM 構造によりバンドギャップ波長近傍のみ、このような高強度の電場磁場が生ずることにより発電できているものと考えられる。特に発電に寄与しない長波長のふく射は表面のグリッド電極により反射されるため電池の温度上昇を防ぐことが可能となっている。なお、ピラレイ構造放射体の製作が困難を極めたため、MSM 構造電池と組合わせたファブリペロー干渉を伴う波長選択近接場ふく射による発電が課題として残された。

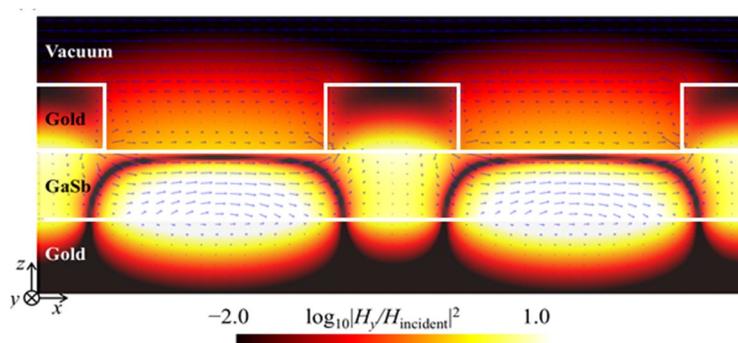


図 5 MSM 構造電池断面内の電場(矢印)と磁場(Hy)のスナップショット

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計3件（うち査読付論文 3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 Yuji Taniguchi, Katsunori Hanamura	4. 巻 30
2. 論文標題 Near-field thermophotovoltaic generation by tuning spectral radiation using a structured emitter and metal-semiconductor-metal cell	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Thermal Science and Engineering	6. 最初と最後の頁 35 - 44
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	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 Kazuma Isobe, Ryota Okino, Katsunori Hanamura	4. 巻 28
2. 論文標題 Spectral absorptance of a metal-semiconductor-metal thin-multilayer structured thermophotovoltaic cell	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 Optics Express	6. 最初と最後の頁 40099, 40111
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OE.410828	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 -

1. 著者名 Yuji Taniguchi, Kazuma Isobe, Katsunori Hanamura	4. 巻 183
2. 論文標題 Enhancement of spectrally controlled near-field radiation transfer by magnetic polariton generated by metal-insulator-metal structures	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Applied Thermal Engineering	6. 最初と最後の頁 116041
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1016/j.applthermaleng.2020.116041	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6件（うち招待講演 1件／うち国際学会 1件）

1. 発表者名 Merika Chanthanumataporn, Zhou Xueyi, Katsunori Hanamura
2. 発表標題 Fabrication of a metal-semiconductor-metal thin-multilayer structured cell for spectrum-controlled thermophotovoltaic power generation
3. 学会等名 The second Asian Conference on Thermal Sciences（国際学会）
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 Han Tianyi, Ryota Okino, Kazuma Isobe, Katsunori Hanamura
2. 発表標題 Optimization of Metal/Insulator/Metal structured emitter for spectrally controlled Metal/Semiconductor/Metal structured thermophotovoltaic cell
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 磯部和真, 沖野亮太, 花村克悟
2. 発表標題 金-GaSb-金多層薄膜構造を有する熱光起電力電池の設計
3. 学会等名 日本機械学会熱工学コンファレンス2020
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 花村克悟
2. 発表標題 周期的微細構造による近接場光の波長制御とその熱光起電力発電への展開
3. 学会等名 精密工学会「微細加工と表面機能専門委員会」(招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 花村克悟, 谷口祐司
2. 発表標題 島状金属-絶縁体-金属積層薄膜構造共鳴機による波長選択近接場ふく射輸送
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 磯部 和真, 沖野 亮太, 花村 克悟
2. 発表標題 金属-半導体-金属多層膜構造を有する熱光起電力電池
3. 学会等名 第57回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計2件

1. 著者名 花村克悟	4. 発行年 2022年
2. 出版社 (株)技術情報協会	5. 総ページ数 11
3. 書名 メタマテリアルの設計、作製と新材料、デバイス開発への応用、(第2章、第2節 ナノサイズピラーアレ イ構造表面による近接場光エネルギー輸送・変換)	

1. 著者名 花村克悟	4. 発行年 2020年
2. 出版社 日本熱物性学会	5. 総ページ数 1
3. 書名 熱物性	

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 光電変換素子	発明者 花村克悟, 磯部和真, 宇野智裕, 徳丸慎司	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、2020-503656	出願年 2020年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
---------	---------