

赤外光を電気エネルギーや信号に変換する無色透明な材料の開発に成功

—見えない電子デバイスの開発へ道—

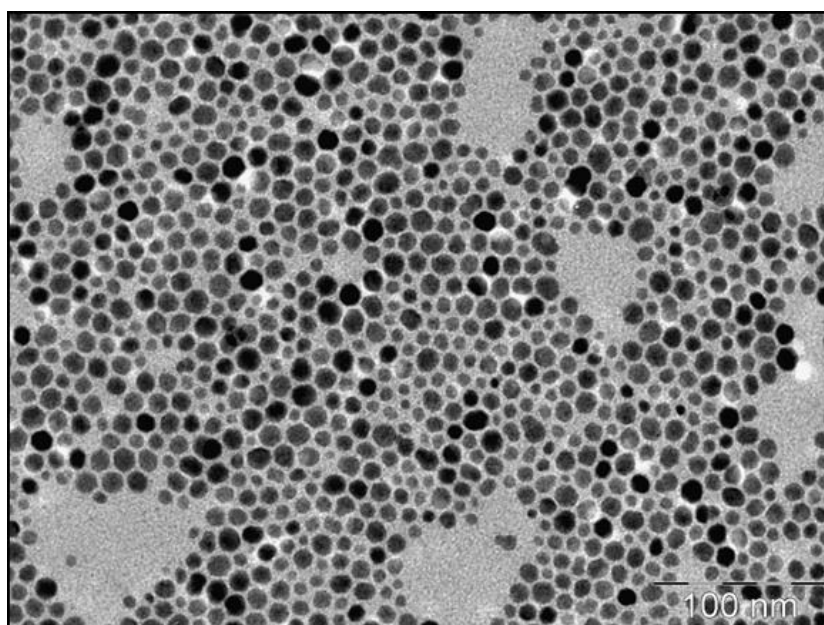
概要

京都大学化学研究所 坂本雅典 准教授、寺西 利治 同教授、豊田工業大学 山方啓 准教授、徳島大学 古部 昭広 教授、国立研究開発法人産業技術総合研究所 松崎弘幸 主任研究員らの共同研究グループは、赤外光を電気エネルギーや信号に変換することのできる無色透明な材料の開発に成功しました。

光を信号やエネルギーに変換することができる無色透明な材料は、例えば、透明性を利用した不可視の通信デバイスや、センサー、太陽電池といった先端技術を実現するキーテクノロジーとして多くの注目を集めています。紫外域の光を用いれば、無色透明でありながら光をエネルギーや信号に変換できる材料を作ることができますが、紫外光は通信、エネルギー変換に向いていないため、長波長で不可視の光である赤外光を電気エネルギーや信号に変換することのできる材料の開発が強く求められていました。

今回、本研究グループは、赤外域に局在表面プラズモン共鳴(LSPR: Localized Surface Plasmon Resonance)^{注1}を示す無機ナノ粒子を用いて、赤外光を電気エネルギーや信号に変換することのできる無色透明な材料の開発を行いました。赤外域に LSPR を示すスズドープ酸化インジウムナノ粒子を光吸収材に応用することで、透明性(可視域の透過率 95%以上)と高い赤外光誘起電子移動効率(電荷注入効率 33%)を両立することに成功しました。また、本材料は 1,400–4,000 ナノメートルという近赤外域から中赤外域の光に応答することが明らかになっています。本成果は、目に見えない太陽電池、通信機器、光学センサーなどの最先端デバイスの開発への応用が期待されます。

本研究成果は、2019年1月24日に国際学術誌「Nature Communications」にオンライン掲載されました。



本研究で合成したスズドープ酸化インジウムナノ粒子

1. 背景

無色透明な材料における光誘起電子移動の実現は、目に見えない通信デバイスやセンサー、太陽電池といった先端技術を実現するキーテクノロジーとして注目を集めています。紫外域の光を用いれば無色透明でありながら光を電気信号やエネルギーに変えることのできる材料を作ることができますが、紫外光は通信、太陽光のエネルギー変換に向いていないため、長波長で不可視の光である赤外光を電気エネルギーや信号に変換することのできる新しい材料の開発が強く求められていました。

2. 研究手法・成果

今回、本研究グループは、赤外域に局在表面プラズモン共鳴 (LSPR : Localized Surface Plasmon Resonance) を示す無機ナノ粒子を用いて、赤外光を電気エネルギーや信号に変換することのできる無色透明な材料の開発を行いました。スズドープ酸化インジウムナノ粒子のナノ粒子は赤外域に LSPR を持ち、またドーピング量を制御することによって吸収波長を制御することが可能です。本研究では、スズドープ酸化インジウムナノ粒子を光捕集材、酸化スズを電子アクセプターとして利用することで、今まで実現が困難であった赤外光による電子移動と透明性の両立を目指しました。

スズドープ酸化インジウムナノ粒子は、京都大学化学研究所で開発した方法に基づいて合成しました(図1)。スズドープ酸化インジウムナノ粒子は、ドーピング(微量な添加物を混ぜること)により生じた自由電子の集団振動に由来する LSPR を赤外域に示します(図2)。また、ガラス基板上に製膜したスズドープ酸化インジウムナノ粒子は可視域の透過率が95%であり、赤外域に強い吸収を持つ無色透明な材料であることが分かりました。スズドープ酸化インジウムナノ粒子を電子アクセプターである酸化物担体(酸化チタン、酸化スズ、シリカ)に担持した後、焼結により酸化物担体との結合を形成しました。

スズドープ酸化インジウムナノ粒子/酸化物担体の界面における プラズモン誘起電荷移動^{注2} を、時間分解過渡吸収スペクトル測定^{注3} により観測しました。1700 ナノメートル (nm : ナノは10億分の1) の波長のレーザーを用いて、スズドープ酸化インジウムナノ粒子の LSPR を励起し、酸化物の導電帯の電子に由来する吸収を観察すると、酸化チタン、酸化スズにおいては特徴的な吸収スペクトルを赤外域に観測することに成功しました(図3)。これは、LSPR の励起によってスズドープ酸化インジウムナノ粒子から酸化チタン、酸化スズにホットキャリアが注入されていることを示しています。これに対して、絶縁体であるシリカにおいては、電荷注入は観測できませんでした。また、吸収スペクトルの強度から見積もった電荷注入効率は、酸化チタンに対して0.11%であったのに対して、酸化スズに対しては33%と大幅に増大が見られました。これは、アクセプターとして働く酸化物担体の伝導帯の位置が、電荷注入効率を左右する重要な要素であることを示唆しています。さらに、スズのドーピング量を変化させてスズドープ酸化インジウムナノ粒子の LSPR を4000 ナノメートル近傍まで長波長側にシフトさせた場合も、LSPR の励起による電荷分離を観測することができました。

スズドープ酸化インジウムナノ粒子を担持した酸化スズをタングステン基板上に焼結担持して光電極を作成し、赤外光照射下での光電流を測定すると、スズドープ酸化インジウムナノ粒子の LSPR を再現する形で光電流のアクションスペクトルが得られました(図4a,b)。これは、スズドープ酸化インジウムナノ粒子の LSPR を励起する事によって生じたホットキャリアが酸化スズに注入されていることが示唆しています。この光電極は2500 ナノメートル付近までの赤外光の照射に応答して光電流を示し、我々の作成した光電極が中赤外域近傍までの光に対して応答することが明らかになりました(図4c,d)。これらの実験結果は、今回の材料が、無色透明でありながら近赤外・中赤外領域の光を信号やエネルギーに変換することのできる材料として、透明な太陽電池、目に見えないセンサーなどの最先端電子デバイスへの応用が可能です。

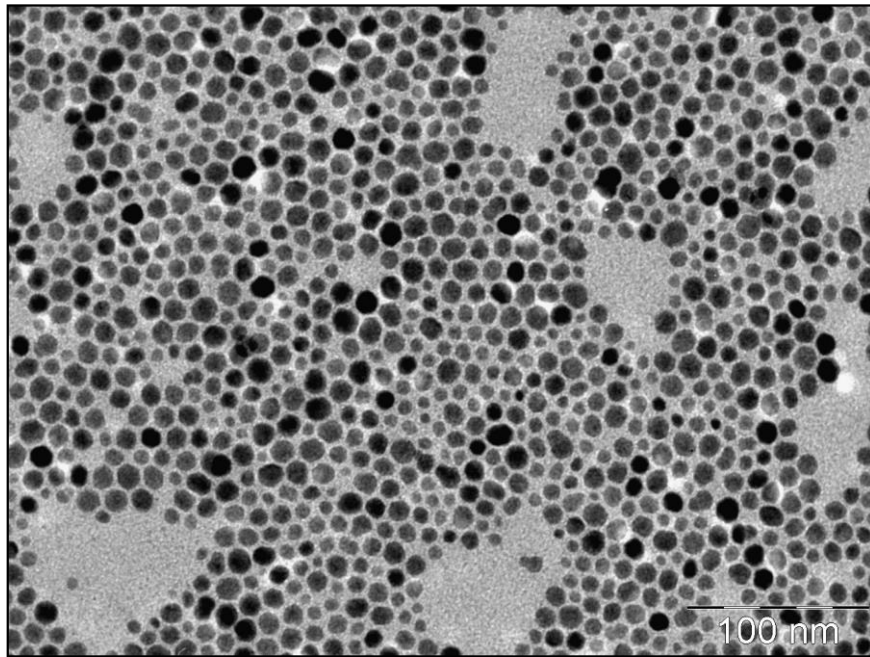


図1. スズドーピング酸化インジウムナノ粒子の透過型電子顕微鏡画像

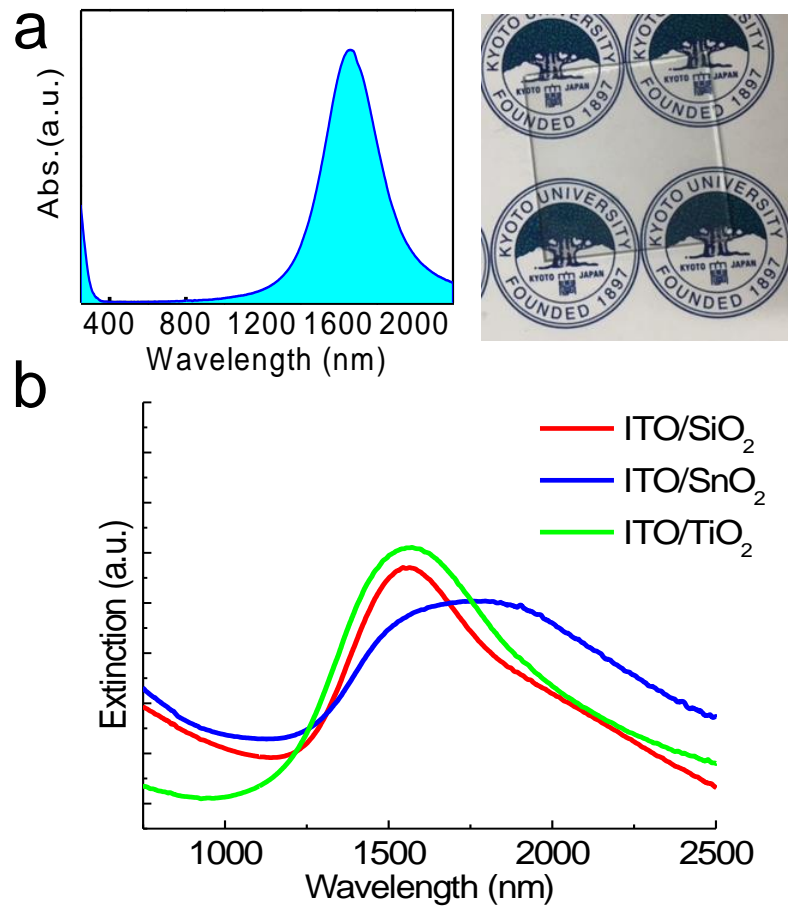


図2. a. スズドーピング酸化インジウムナノ粒子のクロロホルム溶液の吸収スペクトル(左図)およびスズドーピング酸化インジウムナノ粒子を塗布したガラス基板 (右図)。b. スズドーピング酸化インジウムナノ粒子を担持した酸化物の拡散反射スペクトル

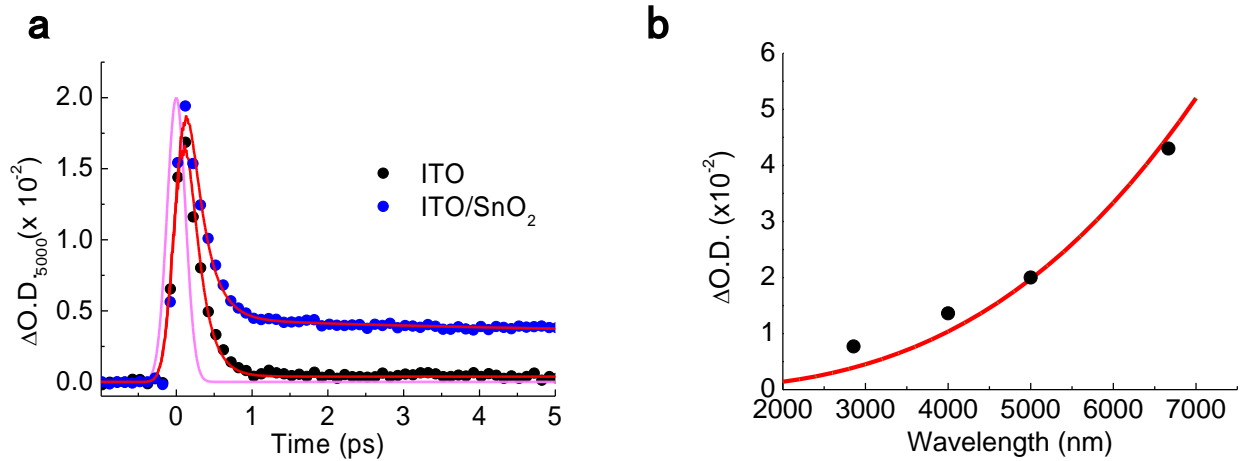


図 3. a. 1700 nm のレーザーによる励起後のスズドープ酸化インジウムナノ粒子およびスズドープ酸化インジウムナノ粒子/酸化スズの 5000 nm における過渡吸収の経時変化。赤線はフィッティング。ピンクの線は装置関数。スズドープ酸化インジウムナノ粒子/酸化スズの場合、光照射後に電子移動に由来する吸収が現れていることがわかる。b. 1700 nm のレーザーによる励起後のスズドープ酸化インジウムナノ粒子/酸化スズの過渡吸収スペクトル。観測された過渡吸収スペクトル（黒丸）は、酸化スズの伝導帯電子の吸収と一致した（赤線のスペクトル）。このことは、スズドープ酸化インジウムナノ粒子から酸化スズへの電子注入が起こっていることを裏付けている。

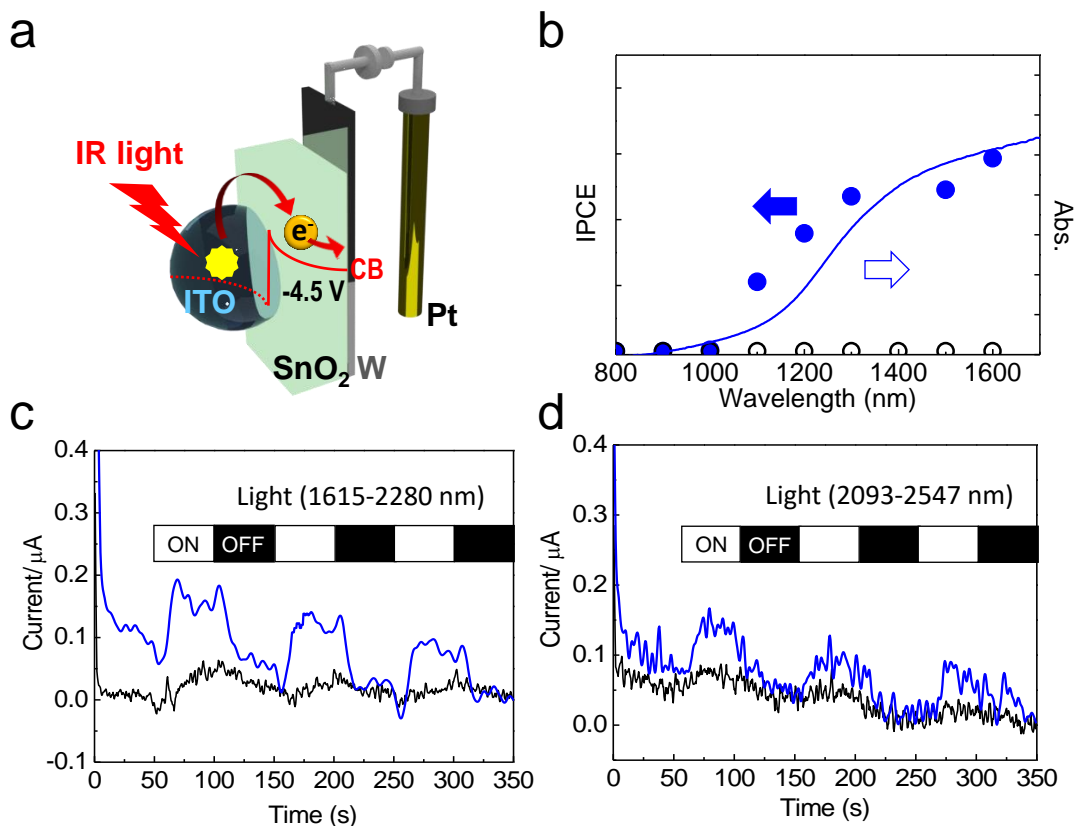


図 4. a. スズドープ酸化インジウムナノ粒子/酸化スズ/タングステン電極の構造、b. スズドープ酸化インジウムナノ粒子/酸化スズ/タングステン電極のアクションスペクトル、電極のアクションスペクトルはスズドープ酸化インジウムナノ粒子の LSPR に一致しており、LSPR の励起により電子移動が起こっていることを示している。c. d.短波中赤外光照射下での光電気化学測定結果。

3. 波及効果

光を信号やエネルギーに変換することの可能な目に見えない材料は、景観やデザイン性を損なわず社会のあらゆるところに設置できる通信システムや、透明なセンサー、エネルギー供給デバイスを実現するキーテクノロジーです。今回、研究チームは赤外光を信号やエネルギーに変換することの可能な無色透明な材料の開発に成功しました。この成果は、不可視の太陽電池やセンサー、通信機器などの新しい価値を持つ先端光学デバイスの開発への応用が期待されます。

4. 今後の予定

今回の研究では、透明性（可視域の透過率 95%以上）と赤外光による高い光誘起電子移動効率（電荷注入効率 33%）を両立する新しい材料の開発に成功しました。今回の研究成果は、目に見えないセンサーや、透明な通信機器、透明太陽電池などの光エネルギー変換材料の開発につながる事が期待されます。今後は、電荷注入効率の更なる性能向上とともに、透明な電子デバイスへの応用を目指し、材料開発を進める予定です。

<研究者のコメント>

目には見えないけれども光に応答するという二律背反した材料の開発を思いついてから実現するまで、5年間という長い時間がかかりました。最初の結果を得てからも、現象を完全に理解するために何度も実験を繰り返し、共同研究者と議論を積み重ねることでこの矛盾した材料の性質を理解することができました。本研究が、不可視の太陽電池やセンサー、通信機器などの新しい価値を持つ先端光学デバイスの開発に貢献できることを期待しています。

<論文タイトルと著者>

タイトル：Clear and Transparent Nanocrystals for Infrared-Responsive Carrier Transfer

著者：Masanori Sakamoto,* Tokuhiisa Kawawaki, Masato Kimura, Junie Jhon M. Vequizo, Hironori Matsunaga, Chandana Sampath Kumara Ranasinghe, Akira Yamakata, Hiroyuki Matsuzaki, Akihiro Furube, Toshiharu Teranishi*

掲載誌：Nat. Commun., Article ASAP, Published online January 24, 2019

DOI：https://doi.org/10.1038/s41467-018-08226-2

<用語解説>

注1) 局在表面プラズモン共鳴

入射光によって誘導される材料中の電子の集団振動を表面プラズモン共鳴といいます。ナノメートルサイズの構造における表面プラズモン共鳴を局在表面プラズモン共鳴と呼びます。

注2) プラズモン誘起電荷移動

金ナノ粒子と酸化チタンの界面など、LSPR 材料と半導体などの接合界面において光照射を行うと、LSPR の励起に伴って LSPR 材料中に形成されたホットキャリアが半導体に注入されます。この現象をプラズモン誘起電荷移動と呼びます。

注3) 過渡吸収スペクトル測定

サンプルにパルスレーザーを光照射することによって光励起状態や反応中間状態等の過渡種を生じさ

せ、その減衰・生成過程を光吸収スペクトルの変化として追跡する測定法。材料中で起こるキャリアの動きを直接観察することができるため光誘起電荷移動の詳細な機構を解明する上で有効な計測手法です。

<注意事項>

著作権(版権)は、坂本、寺西にあります。