



令和元年 11 月 14 日

報道機関 各位

東北大学多元物質科学研究所

近赤外光の散乱機構をナノ電子線分光法を用いて解明 新たな熱線遮蔽フィルター材の開発に有用

【発表のポイント】

- 熱線遮蔽フィルター材料である六方晶 Csドープ WO_3 (CWO)結晶は近赤外光^(*)を吸収する物質として知られている。
- CWO 結晶中のキャリア電子によるプラズモン^(**)振動が、近赤外光吸収の起源と考えられているが、そのプラズモン振動の挙動は十分に理解されていなかった。
- 透過型電子顕微鏡を用いた非弾性散乱電子の運動量依存性を計測したところ、CWO の結晶方位によって2つのプラズモン振動エネルギーが存在することが明らかになった。
- この結果は、CWO 結晶内のキャリア電子が結晶方向に依存して異なる振る舞いを示し、CWO の特性を理解するうえで重要なだけでなく、熱線遮蔽フィルター材料開発に向けた新たな評価技術を提示した。

【概要】

東北大学多元物質科学研究所 佐藤庸平准教授、寺内正己教授は、住友金属鉱山株式会社 足立健治氏と協力し、運動量移送分解電子エネルギー損失分光法 (qEELS)^(***)を用いて、実用熱線遮蔽材料である六方晶 $\text{Cs}_{0.33}\text{WO}_3$ (CWO)のキャリア電子による集団振動(プラズモン振動)が、結晶方向に依存して異なるエネルギーで振動していることを明らかにしました。

熱線遮蔽フィルターは、CWO 結晶のナノ粒子が分散した構造をしており、近赤外 (NIR) 領域の”熱い光”を遮蔽することから、室内の温度上昇を抑える光フィルターとして車や電車の窓に用いられています。熱い光を遮蔽する起源は、CWO ナノ粒子中のキャリア電子によるプラズモン振動が、熱い光と相互作用することに起因します。一方で、これまでプラズモンを仮定した光吸収のシミュレーションは、実験で得た光吸収スペクトルと一致せず吸収メカニズムの詳細は明らかではありませんでした。

CWO 結晶は、六方晶という非等方的な結晶構造をしているため、キャリア電子によ

るプラズモンは結晶方向に依存して異なる振る舞いを示すことが予想されます。この異方性を確かめるため、佐藤らは透過型電子顕微鏡を使って qEELS 測定を行い、CWO のプラズモン振動の結晶方向依存性を調べました。その結果、CWO の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ました。この結果は、CWO ナノ粒子のプラズモン振動も同様に異方的性質を持つと考えられ、これら2つのプラズモン振動モードが高効率光遮蔽性能の起源であることを示唆しています。この光散乱メカニズムの理解は、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ています。

本研究は、科研費(若手研究(B))および共同研究拠点・アライアンス研究拠点の助成を受けて行われました。本研究の成果は、2019年11月13日に米国物理協会(AIP)の科学誌 *Journal of applied physics* オンライン版に掲載されました。

【詳細な説明】

1. 背景

太陽光からの熱い光(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ます。このフィルターは、車や電車、部屋の窓材に取り付けると、室内の温度上昇を防ぐ機能を有していることから、省電力効果に役立ちます。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ます。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ます。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 WO_3 (CWO) が用いられています。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ます。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、明らかではありませんでした。

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ました。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ます。そのため、プラズモン振動の結晶方向依存性を調べる必要があります。

2. 研究手法・成果

CWO のキャリア電子によるプラズモン振動を直接観測する方法として、EELS 法(*)があります。プラズモンの振動方向は、入射電子が与えた運動量方向に対応しています。入射電子の衝突によって、CWO 中のプラズモンに運動量を与えると、運動量保存則によって、入射電子はプラズモンとは逆の向きの運動量方向に非弾性散乱

されます。つまり、非弾性散乱電子の運動量依存性を調べることで、プラズモン振動の方向依存性を調べることができます(図1(a))。しかし、これまでの透過型電子顕微鏡を使った EELS 測定は、運動量移送方向を計測することができませんでした。そこで佐藤らは、非弾性散乱電子の運動量依存性を調べることを目的として、散乱面にスリットを挿入し、透過型電子顕微鏡のレンズ条件を新たに設定しなおすことで、qEELS 測定のための装置条件を新たに構築しました(図 1 (b))。この測定手法により、運動量の連続的な変化に対するエネルギー損失量を調べることができ、プラズモン振動方向と結晶方向との依存性を調べることが可能になりました。

CWO 結晶の qEELS スペクトルは、 $q=0$ [\AA^{-1}]のとき近赤外領域 1.2 eV と 1.8eV に 2 つのピーク構造 A, B が観測されます。CWO 結晶の c 軸方向に運動量を持つスペクトルでは、ピーク B の構造が支配的に励起されるのに対し、結晶の ab 面内に運動量を持つスペクトルでは、ピーク A が励起される様子が観測されました。このことは、 c 軸方向のプラズモン振動は 1.8eV のエネルギーを持つのに対して、結晶 a,b 面内で振動するプラズモンは 1.2eV のエネルギーを持つことを示し、キャリア電子のプラズモン振動の異方性が明らかになりました。CWO の電子構造(バンド構造)をシミュレーションしたところ、 c 軸方向のキャリア電子は有効質量が小さく、 ab 面方向では有効質量が大きいことが明らかになりました。キャリア電子の有効質量が小さいほど、プラズモンエネルギーが大きくなる関係があることが分かっており、キャリア電子の異方的性質が、プラズモン振動エネルギーの違いに現れていると理解できます。これら2つのエネルギーを持つプラズモン振動モードが、フィルター性能を高効率化している起源といえます。

3. 今後の展開

本研究では、CWO のバルク固体材料を対象に測定を行い、プラズモン振動の異方性を明らかにしました。実際の熱線遮蔽フィルターでは、ナノサイズの CWO 微粒子が使われています。したがって、実際の CWO ナノ粒子材料においても、今回と同様なプラズモンの異方性を有しているのか確認する必要があります。ナノ粒子になった場合は、粒子の結晶性、サイズ効果、表面効果も予見され、本研究で用いた qEELS 手法を進化させて評価することが求められます。

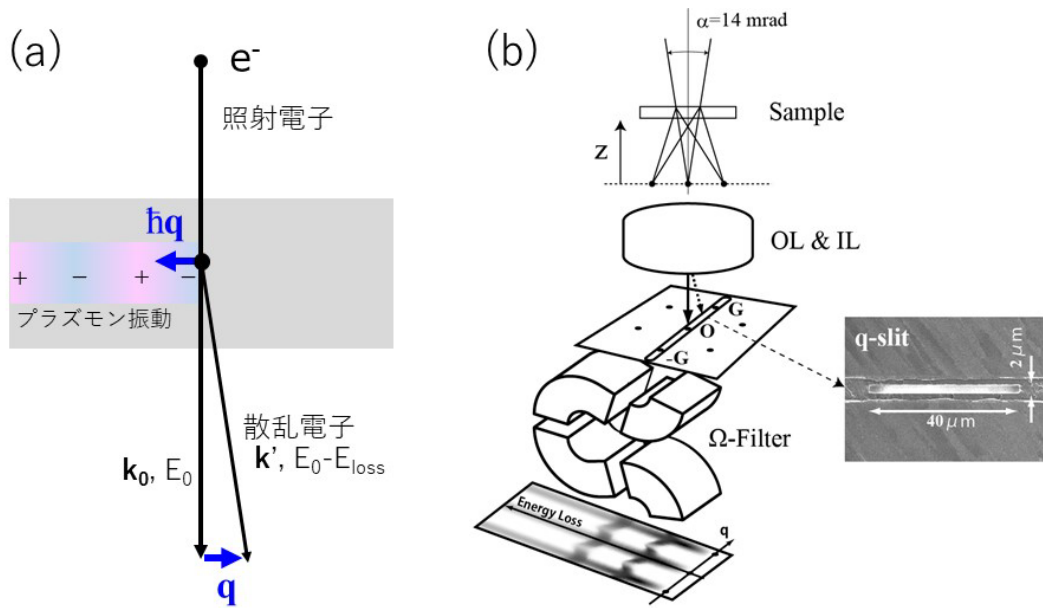


図1:(a)運動量移送を伴う非弾性散乱過程。散乱された電子の運動量方向とは逆向きにプラズモン振動を誘起する。(b)透過型電子顕微鏡を用いた qEELS 測定のための装置設定。

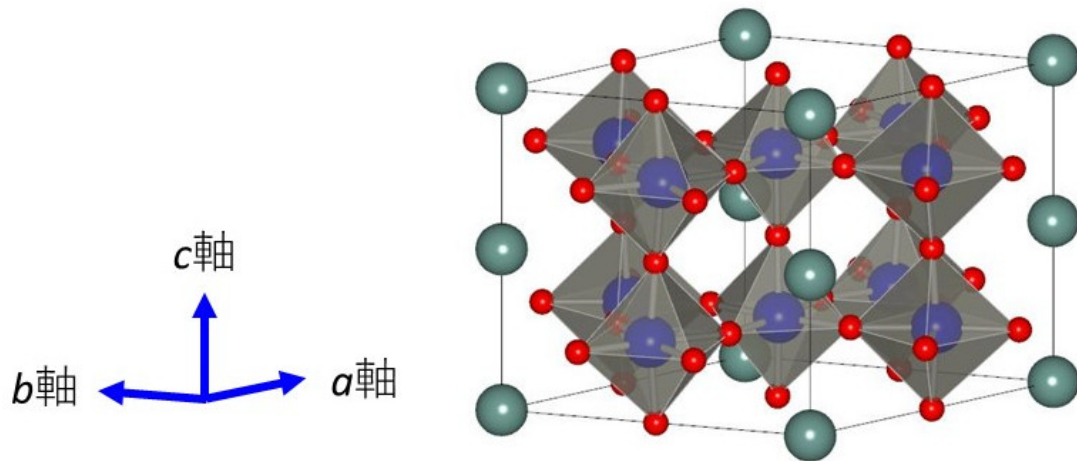


図 2: Cs_{0.33}WO₃ 結晶構造と結晶軸方向。

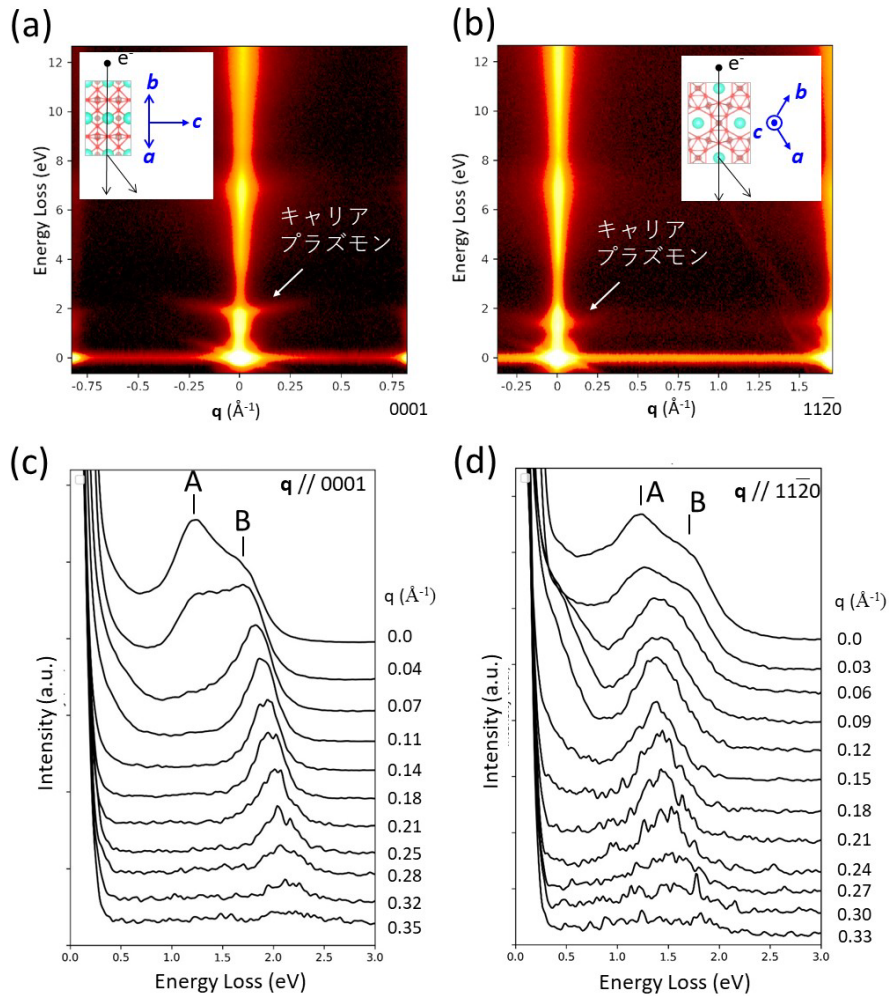


図 3:(a)(b)CWO から取得した E-q マップ。縦軸がエネルギー損失量 E(eV)、横軸が運動量移送量 $q(\text{\AA}^{-1})$ に対応する。運動量移送方向は、それぞれ(a) $q//0001$ (c 軸方向)、(b) $q//1120$ (ab 面方向)である。2eV 付近の強度がキャリア電子によるプラズモンに対応する。(c)(d)E-q マップから取得した強度プロファイル。 $q=0 \text{\AA}^{-1}$ では 1.2 eV(ピーク A)と 1.8eV(ピーク B)の 2 つのピークが観測される。 $q//c$ 軸方向(図(c))では、 q 値が大きくなるとピーク A が減衰し、ピーク B が支配的に励起される。 $q//ab$ 面方向(図(d))では、ピーク B の強度が減衰し、A の強度が主に励起される。このことは、ピーク B に対応するプラズモン振動は、 c 軸方向の振動に対して支配的であるのに対し、ピーク A のプラズモン振動は ab 面方向の振動であることを示し、プラズモン振動方向の異方性が明確に観測された。

【用語解説】

(*1) 近赤外光:波長 800nm~2500nm 程度の電磁波。この電磁波が照射されると熱く感じる。

(*2) プラズモン:外場によって誘起された電子の粗密波による集団振動。

(*3) 電子エネルギー損失分光法(EELS): 高加速された照射電子(100 キロ電子ボルト程度)が、試料を透過したときのエネルギー損失量を計測する測定手法のこと。材料中の電子がどれくらいのエネルギーを吸収したか調べることができる。エネルギー吸収量から、材料中で誘起される物理現象(電子励起、プラズモン振動)を予測することができます。

(*4) eV(電子ボルト):電子 1 個を 1V の電位差で加速した時の運動エネルギー。光のエネルギーに換算すると、1.2 電子ボルトは近赤外光であり、1.8 電子ボルトは赤色の可視光に対応する。

【論文情報】

掲載誌名:Journal of Applied Physics **126**, 185107 (2019)

題目:Anisotropic plasmons due to carrier electrons in Cs-doped hexagonal WO₃ studied by momentum transfer resolved electron energy-loss spectroscopy

著者:Yohei K. Sato, Masami Terauchi, and Kenji Adachi

DOI: 10.1063/1.5115068

【問い合わせ先】

(研究に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

担当： 准教授 佐藤庸平

教授 寺内正己

電話： 022-217-5374

E-mail： yohei.sato.c4@tohoku.ac.jp

(報道に関すること)

東北大学多元物質科学研究所

広報情報室

電話： 022-217-5198

E-mail： press.tagen@grp.tohoku.ac.jp