

光機能材料を吸収層に用いた完全吸収体の実現と 高機能光学ナノ構造の提案

所属： 京都大学大学院 工学研究科 マイクロエンジニアリング専攻

助成対象者：鈴木基史

共同研究者：名村今日子，角木亮介(2018年3月修了)

概要

本研究では，光機能材料を光吸収層に用いた完全吸収体を実現して光を機能材料に閉じ込めることで，機能性を改善することを目的とした．多孔質 TiO_2 層を光吸収層とし，その下に SiO_2 層，Al 鏡層を多層化した試料を作製した． SiO_2 の膜厚に応じて波長 330-360 nm の領域での吸収率を大幅に向上することに成功した．中心波長 340 nm の紫外線 LED を用いて光触媒性能を評価したところ， TiO_2 層への光吸収効率の増加とともに，多層膜の光触媒性能が向上することが明らかになった．本研究は，従来のメタマテリアル完全吸収体の概念を大きく転換し，光機能デバイスの設計・開発に対して大きな波及効果を与える技術になると考える．

abstract

In this study, we aimed to improve the functionality by realizing a perfect absorber using optical functional materials for a light absorbing layer and confining light in it. Samples were prepared in which a porous TiO_2 layer was used as a light absorption layer and a SiO_2 layer and an Al mirror layer were layered under the TiO_2 layer. We succeeded to improve the absorption in the wavelength range of 330 to 360 nm as a function of the thickness of SiO_2 . The photocatalytic performance was evaluated using an ultraviolet LED

with a central wavelength of 340 nm and it became clear that the photocatalytic performance of the multilayer film improves as the light absorption efficiency to the TiO_2 layer increases. We believe that this research will give great impact on the design and development of optical functional devices.

研究内容

1. はじめに

2009年頃から、貴金属メタマテリアル/誘電体層/貴金属鏡面層の3層構造によって、特定の波長の光をほぼ完全に吸収する完全吸収体(Perfect Absorber)が注目されている[1]. 研究代表者等もほぼ同時に、動的斜め蒸着法による自己組織なメタマテリアルによる完全吸収体を開発していた[2]. これらの完全吸収体に入射した光は干渉によって貴金属メタマテリアル層に閉じ込められてほぼ100%吸収される.

一方、酸化物や有機薄膜などの光機能材料の応用では光の閉じ込めについてはほとんど意識されていないため、光吸収によって励起状態を作り出す場所と、その励起状態を使って機能を発現させる場所が異なっているのが一般的である. 光触媒薄膜を例にとれば、表面から数100 nmから数 μm までの深さにおいて光吸収によって電子・正孔対が生成され、そのうち表面にたどり着いた電子や正孔だけが、酸化・還元反応に寄与することになる. 完全吸収体を一般化して光機能材料の表面近傍に光を閉じ込めることができれば、材料の持つ機能性を最大限に引き出すことが可能になると期待できる. そこで本研究では、光機能材料を光吸収層に用いた革新的なメタマテリアル完全吸収体を実現して光を機能材料に閉じ込めることで機能性が大幅に向上することを実証することを目的とした.

なお、本研究は2018年3月まで京都大学大学院工学研究科修士課程に在籍した角木亮介氏の修士論文に関わる研究の一環として行われたものであり、本報告書に掲載した内容は同氏の修士論文に詳しく報告されている.

2. 完全吸収体の設計

図1(a)に本研究で扱う完全吸収体の構造の模式図を示す. 本研究では、光機能メタマテリアルとして動的斜め蒸着法によって多孔

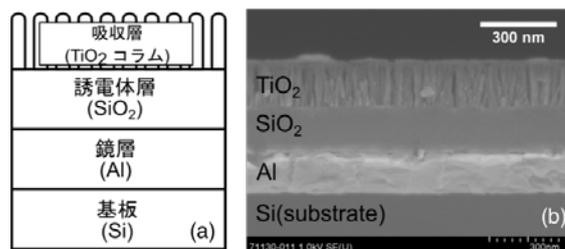


図1 (a) 完全吸収体の層構造の模式図. (b) 典型的な試料の断面のSEM像.

質化した TiO_2 に着目した．一般的な完全吸収体と同様に，光吸収層/誘電体層/鏡層の基本構造を有する．各層に適当な光学定数を仮定して吸収スペクトルを計算することで，完全吸収体の層構造を設計した．図 2 に示すように，波長 340 nm において TiO_2 と SiO_2 の厚さを最適化すれば，完全吸収体が実現可能なことがわかった．

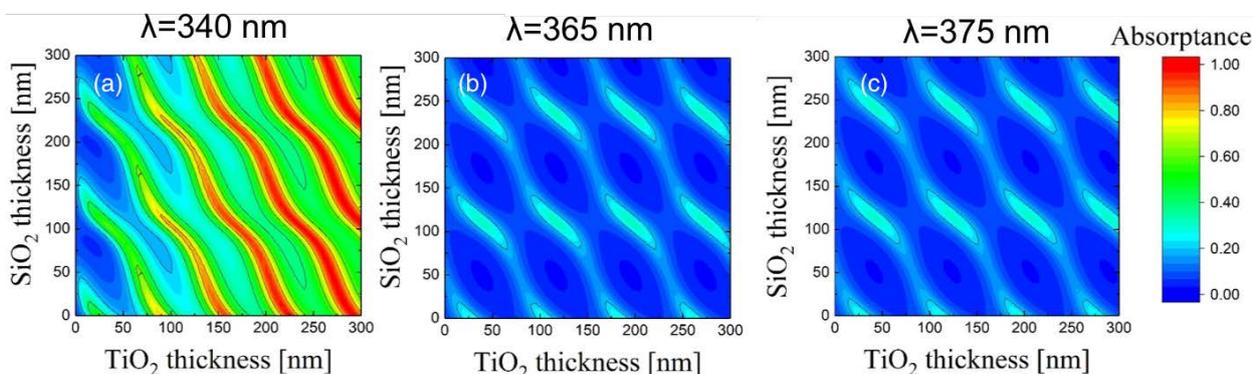


図 2. 図 1(a)の層構造を仮定して TiO_2 と SiO_2 の様々な厚さの組み合わせについて計算した吸収率．

3. 実験

前節の結果から， TiO_2 を吸収層に用いた完全吸収体を実現するためには， TiO_2 の厚さが 200 nm 以上必要であることがわかった．一方，多孔質 TiO_2 の光触媒に関する先行研究 [3, 4] から，光触媒として機能するのは表面から 200 nm 程度の厚さであることが確認されているため，本研究では TiO_2 の厚さを 200 nm で固定した．あらかじめ成膜した Al の鏡と適当な厚さの SiO_2 層の上に，動的斜め蒸着法によって高い光触媒性能を示す TiO_2 層を成膜した．蒸着角は約 70° とした．図 1(b) に典型的な試料の断面の SEM 像を示す．設計通りの層構造が形成されてることがわかる．

作製した試料をメチレンブルー (MB) 水溶液に浸漬し，中心波長 340 nm の紫外線 LED を照射して光触媒反応による MB 水溶液の光脱色を測定することで，光触媒性能を評価した．

4. 結果と考察

図 3 に SiO_2 層の膜厚を変えた試料の紫外域における吸収スペクトルを示す． TiO_2 単層は紫外域の数 10% 程度しか吸収しないが，

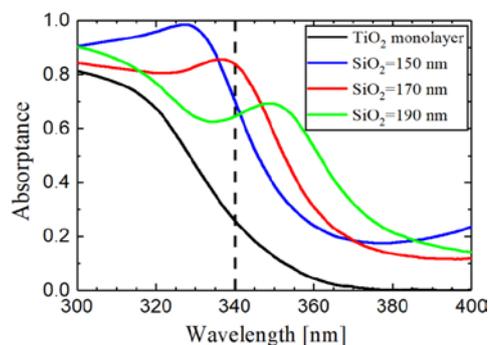


図 3 紫外域で測定された吸収スペクトル．

TiO₂/SiO₂/Al 構造にすることで、SiO₂の膜厚に依存して異なる波長で吸収が極大を示した。この結果は図2に示した計算結果を判定的に一致する。特に、SiO₂層の膜厚が170 nmの時には、光触媒性能を評価するために用いた紫外線LEDの中心波長と等しい340 nmで吸収の最大を示し、その値は90%近くに達する。すなわち、TiO₂を吸収層にもつ完全吸収体を実現することに成功した。

図4は、TiO₂の単層膜と、SiO₂層の膜厚170 nmの試料の光触媒性能の比較である。横軸は紫外線LEDの照射時間、縦軸はMB水溶液の吸光度 α である。どちらの試料でも紫外線照射時間の増加とともに、MB水溶液の吸光度が減少しており、両試料中のTiO₂が光触媒として機能していることを示している。

MB水溶液の吸光度の減少は、340 nmにおける吸収率が高いTiO₂/SiO₂/Al多層膜を用いた方が明らかに速く、TiO₂層への光閉じ込め効果が光触媒性能の向上に寄与していることを示唆している。光触媒性能を定量的に評価するため、吸光度の測定結果を $\alpha = \alpha_0 \exp(-kt)$ の形式でフィットし、速度定数 k を求めた。

図5は、作製した各試料の吸収スペクトル $A(\lambda)$ と、紫外線LEDの強度スペクトル $I(\lambda)$ から $\eta = \frac{\int I A d\lambda}{\int I d\lambda}$ によって求めた吸収率 η と k の関係である。光触媒性能を示す速度定数 k は η の増加とともに単調に増加しており、TiO₂層への光閉じ込め効果によって、光触媒性能が向上することが明らかになった。

5. まとめ

本研究では、光機能材料を光吸収層に用いた完全吸収体を実現して光を機能材料に閉じ込めることで、機能性を改善することを目的とした。我々が独自に開発した動的斜め蒸着法を用いて作製した多孔質TiO₂層を光吸収層とし、その下にSiO₂層、Al鏡層を多層化した試料を作製し、SiO₂層の厚さを調整することで紫外線領域におけるTiO₂層への光吸収を

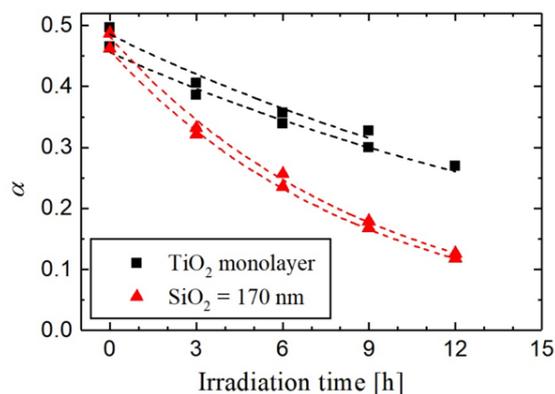


図4 紫外線照射によるMB水溶液の吸光度の変化。

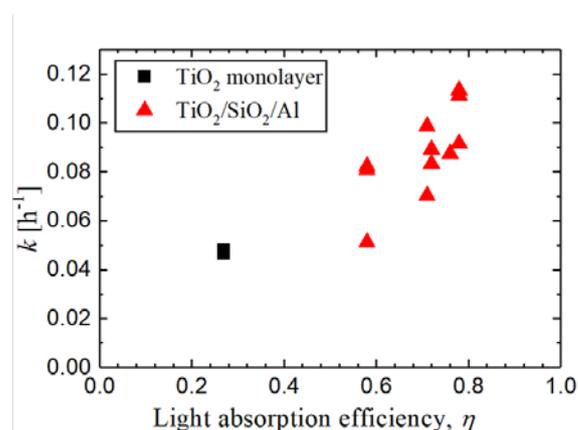


図5 LEDの吸収効率と速度定数の関係。

最大化した。その結果、 SiO_2 の膜厚に応じて波長 330-360 nm の領域での吸収率を大幅に向上することに成功した。作製した試料をメチレンブルー (MB) 水溶液に浸漬し、中心波長 340 nm の紫外線 LED からの光を照射して光脱色を調べた。その結果、 TiO_2 層への光吸収効率の増加とともに、多層膜の光触媒性能が向上することが明らかになった。本研究は、従来のメタマテリアル完全吸収体の概念を大きく転換し、光機能デバイスの設計・開発に対して大きな波及効果を与える技術になると考える。

引用文献

- [1] X. Liu *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* **104**, 207403 (2010).
- [2] M. Suzuki *et al.*, *Journal of Nanophotonics* **3**, 031502 (2009).
- [3] M. Suzuki *et al.*, *Appl. Phys. Lett.* **78**, 3968 (2001).
- [4] M. Suzuki *et al.*, *Materials Research Society Symposium Proceedings* **849**, 121 (2005).

本助成に関わる成果物

[論文発表]

なし

[口頭発表]

- [1] 角木亮介, 名村今日子, 陳佳璋, 闕郁倫, 鈴木基史, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会, 早稲田大学西早稲田キャンパス, 2018.

[ポスター発表]

- [1] R. Kakuki, K. Namura, M. Suzuki, 30th International Microprocesses and Nanotechnology Conference (MNC 2017), Jeju, Korea, 2017.

[その他]

なし