

3 光の波長選択的透過および放射

3.1 太陽光のスペクトルと環境調和材料の設計

○黒体放射と太陽光のスペクトル

全ての物質は、絶対零度でない限り電磁波を放射する。
物質を黒体とすると、その放射強度はプランク分布に従う。

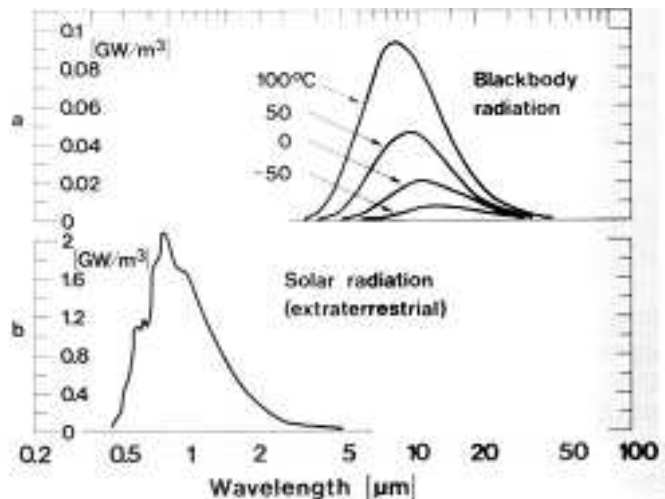
$$B(\lambda) = \frac{2hc^2}{\lambda^5} \frac{1}{e^{hc/\lambda k_B T} - 1} \quad (3.1)$$

また、放射のエネルギーとピーク波長は以下の様に表される。

$$E = \sigma T^4, \quad \lambda (\text{m}) = 0.002898/T(\text{K})$$

(3.1)式より、物質からの放射のスペクトルを計算出来る。

太陽は表面温度約 6000K であり、太陽表面からは紫外～赤外域まで幅広い波長の光が発せられる。地球に到達した太陽光は、空気などによる様々な吸収や散乱があるため、プランク分布からある程度ずれている。

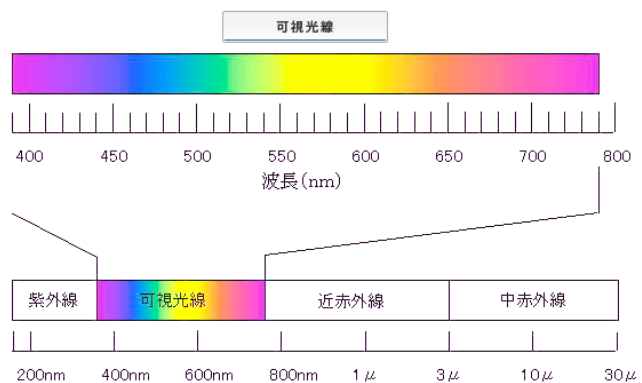


配布資料 a,b 参照 低温での黒体放射スペクトル(計算)、実際の太陽光のスペクトル

(参考) 可視光線と紫外線、赤外線

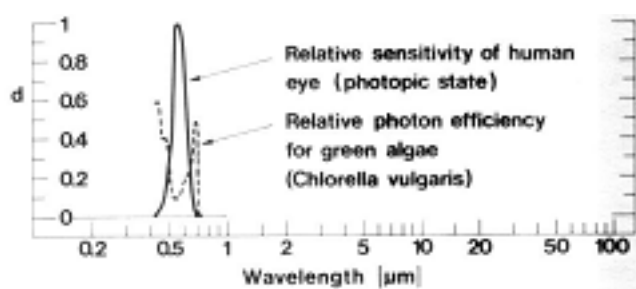
目に見える光 (可視光線) の波長は、400nm～700nm。

紫色よりも波長が短い電磁波は紫外線 (紫色の外側、Ultra Violet)、赤色よりも波長が長い電磁波は赤外線 (赤色の外側、Infra Red) と呼ばれる。



○太陽光を制御した調光材料の設計

太陽光（資料 c）は、可視光線以外の波長の光も多く存在している。紫外線、可視光線、赤外線それぞれの波長の光を制御（透過、廃棄）する材料～光を調節する材料…調光材料～を考える。



人間の目で見える波長 配布資料 d 参照

熱線反射ガラスー可視光を透過し、赤外（熱線）を反射する材料

クロミック材料ー温度や電气的変化によって、（特定の波長の光に対して）透明

ー不透明に変化する材料

このような材料を用いて、太陽光を必要に応じて利用・廃棄する。

（迫）放射冷却材料ー太陽光とは関係ないが、熱を廃棄する方法

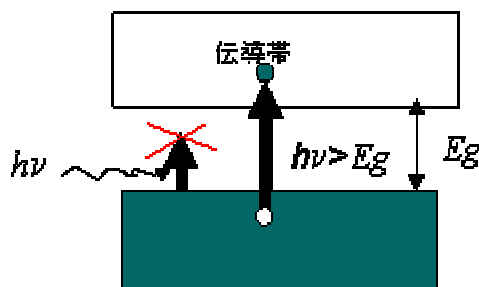
3.2 固体と光の相互作用

3.2.1 バンド間吸収

バンドの形成については 2.1 を参照

(E_g : バンドギャップ)

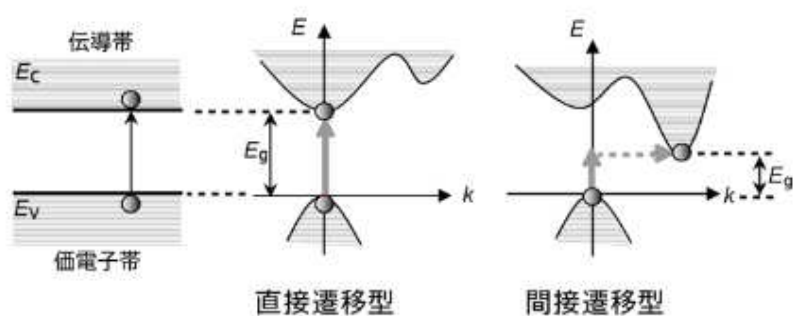
→バンドギャップよりエネルギーが小さい電磁波と固体の相互作用



(参考) 電子はフェルミの黄金律に従って遷移する

(参考) $E_g > 2.2\text{eV}$ のとき、ワイドギャップ絶縁体 (or 半導体) と呼ぶ

(参考) 実際のバンド端は曲面となっている



3.2.2 屈折と自由電子による散乱

○屈折と複素屈折率

マックスウエルの式 (3.2)

$$\nabla \times \mathbf{H} = \frac{\epsilon}{c} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} + \frac{4\pi\sigma}{c} \mathbf{E} \quad \nabla \cdot \mathbf{H} = 0$$

$$\nabla \times \mathbf{E} = -\frac{\mu}{c} \frac{\partial \mathbf{H}}{\partial t} \quad \nabla \cdot \mathbf{E} = 0$$

本項では、磁氣的効果を扱わないので、 $\mu=1$ とする。磁場を消去すると、

$$\nabla^2 \times \mathbf{E} = \frac{\epsilon}{c^2} \frac{\partial^2 \mathbf{E}}{\partial t^2} + \frac{4\pi\sigma}{c^2} \frac{\partial \mathbf{E}}{\partial t} \quad (3.3)$$

一方、波動方程式は以下の様に表される。

$$\mathbf{E} = \mathbf{E}_0 \exp\{i(\mathbf{K} \cdot \mathbf{r} - \omega t)\} \quad (3.4)$$

\mathbf{K} は伝播係数 (真空中では ω/c)、(3.2)と(3.3)より

$$K = \omega/c(\epsilon + 4\pi\sigma i/\omega)^{1/2} \quad (3.5)$$

と表される。真空中では $K = \omega/c$ であるので、(3.4)と比較すると、媒質中の光は

$$N = (\epsilon + 4\pi\sigma i/\omega)^{1/2} \quad (3.6)$$

によって位相が変化することがわかる。N : 屈折率

○減衰と吸収係数

屈折率 N を実部と虚部に分けて書くと $N = n + ik$ で表される。

(3.4)に代入すると $K = n\omega/c + ik\omega/c$ である。よって、波動方程式は

$$E = E_0 \exp\{i\omega(nr/c - t) - (k\omega r/c)\} \quad (3.7)$$

(虚部) (実部)

と表せる。虚部は全体の式の振幅に関与しない。よって、(3.6)から、n (屈折率の実部) は位相速度を減少させる。一方、実部は振幅に関与するため、k (屈折率の虚部) は振幅の大きさが波の進行距離と共に減衰する割合 $(-kr/c)$ を決める。

$I(r) = I_0 \exp(-\alpha r)$ 、 $\alpha = 2k\omega/c$ (吸収係数)、 $I(r)$ は波が媒質中を $|r|$ だけ進行した際の強度を表す。この式から、 $|r|$ が大きくなるほど強度 $I(r)$ が小さくなる事が分かる。→ 媒質に光を透過させる場合、媒質の厚さを薄くする必要がある。

○光の反射と反射係数

右図の様な、波の入射と反射、透過 (減衰) を考える。

一般的な波動方程式は、(3.4)の様に表される。

$z > 0$ (図右側) では

$$E_z = E_0 \exp\{i\omega(Nz/c - t)\} \quad (3.8)$$

$z < 0$ (図左側) では

$$E_z = E_1 \exp\{i\omega(z/c - t)\} + E_2 \exp\{-i\omega(z/c + t)\} \quad (3.9)$$

表面の接合 ($z=0, t=0$) では、(3.8)と(3.9)が等しいので

$$E_1 + E_2 = E_0 \quad (3.10)$$

磁場を考慮した波動方程式において、その方向を y 軸 (z 軸に垂直、直交成分なので) とする。

マックスウェル方程式を用いて H_y を計算する。

表面で自由空間での解と接合する解は

$$-NE_0 = E_2 - E_1 \quad (3.11)$$

(3.9)および(3.10)より (媒質に侵入した光を消去する)、入射波 E_1 と反射波 E_2 の比は

$$E_2/E_1 = (1-N)/(1+N) \quad (3.12)$$

光の強度は $I = a|E|^2$ (a : 定数、 I : 強度) であり、反射係数 R は $I(\text{反射})/I_0(\text{入射}) = E_2^2/E_1^2$ で表される。よって、

$$R = \left| \frac{1-N}{1+N} \right|^2 = \frac{(n-1)^2 + k^2}{(n+1)^2 + k^2} \quad (3.13)$$

○光と自由電子の相互作用

(金属と光の相互作用について考える→赤外反射材料)

金属もしくは金属的導電材料は、その材料内に自由電子を有し、分極は起こらない(電場をかけると電子が動くため)。

誘電率を $\epsilon=0$ とすると、屈折率(3.6)は

$$N=(4\pi\sigma i/\omega)^{1/2} \quad (3.14)$$

(3.13)を(3.12)反射の式に代入すると、

$$R=1-2(\omega/2\pi\sigma)^{1/2} \quad (3.15) : (\text{ハーゲン・ルーベンスの関係式})$$

金属では σ が非常に大きいため、 ω (振動数)が小さい場合では、反射率はほぼ 1 となる。

完全反射からのずれは、 $(\omega/2\pi\sigma)^{1/2} \sim (2\omega/\omega_p\tau)^{1/2}$ で表される。

ω_p はプラズマ振動数 (電子ガスの振動による 1 周期の時間と緩和時間が等しい

場合の振動数, $\omega_p = \sqrt{ne^2/m\epsilon_0}$: この式より、プラズマ周波数は電子濃度 n に依存)、 τ は緩和時間 (電子がある原子などと衝突してから、次に衝突するまでの時間)

○ドルーデモデルと赤外反射

実際には、 σ は振動数 ω に依存する。そのため、反射率は ω によって変化する。

反射は次の様な 3 つの振動数の領域に分けられる。

(i) $\omega \ll 1/\tau$ (低振動数) $R \sim 1$ (\sim (3.13)式)

(ii) $1/\tau \ll \omega \ll \omega_p$ (緩和領域) $R \sim 1 - 2/\omega_p\tau$ (~ 1)

(iii) $\omega_p \ll \omega$ (高振動数) $R \sim 0$

$$\text{吸収係数 } \alpha = \omega_p^2 / \omega^2 \tau c$$

導電性が高い材料は、波長が長い光 (\sim 赤外) を反射 (遮断) することがわかる。

(説) 導電体にすることで、近赤外領域 (熱線と呼ばれる) の電磁波を反射出来る。

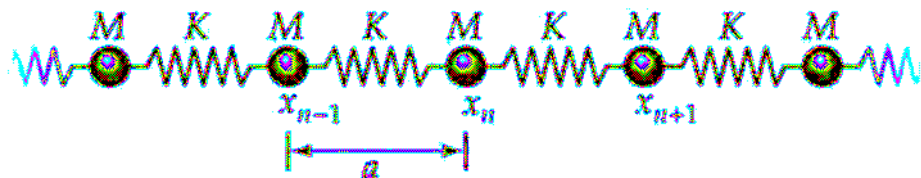
(説) バンド間遷移と自由電子による散乱により、可視光のみを選択的に透過

させる材料を設計出来る。→紫外線および赤外線（熱線）を遮断し、可視光のみ透過させる調光材料。

3.2.3 赤外線吸収と放射

○結晶格子の振動と赤外吸収

一原子組成からなる一次元の格子を考える。



それぞれの原子は結合しており、振動するにあたっては、隣の原子、隣の隣の原子…と相互作用する。原子間距離を a としたとき、固有振動は以下のように表される。

$$\omega = \sqrt{\frac{4K}{M} \left| \sin \frac{ka}{2} \right|}$$

(k : 波数、 K : 定数 (バネ定数と同様に考えると良い))

同様に、三次元の結晶格子でも、様々な方向に格子振動が発生する。

結晶中の格子振動モードのエネルギーは、赤外領域の電磁波エネルギーと概ね等しい。格子振動モードのうち、双極子モーメントが変化する振動モードがあり、この振動モードは赤外線を吸収して格子振動となる。

→赤外線を吸収して、格子振動が発生する。

○キルヒホッフの法則と電磁波の吸収・放射

熱平衡状態において、物体の放射率と吸収率は等しい (キルヒホッフの法則、放射エネルギー)

$$B = \frac{2h\nu^3}{c^2 \left(e^{h\nu/kT} - 1 \right)}$$

熱的に平衡している場合の放射率・吸収率は等しいことから、「放射率が高い」媒質は電磁波をより放射して周囲の温度よりも低い温度 (その温度で放射率・吸収率が平衡になる) になる。

(→放射冷却)

3.3 各論

3.3.1 光選択透過性酸化物

(1)原理

可視領域が透明、それ以外の領域の光を遮断。冷房効率の向上。

(説) 冬場では、外部からの光の侵入が少ないため、わずかに部屋の温度上昇に関して不利だが、熱量としてはかなり少ない。寒い時期で、熱を逃がさない様にするには、光学的な効果を検討するのも良いが、断熱材など熱的な効果を検討する方がエネルギー的に有効。

→可視光はある程度不透明でも良いが、窓ガラスに使用するため、なるべく可視光に対して透明な方が良い

可視透過、紫外遮断、赤外遮断の順に考察する

遷移金属酸化物と典型元素酸化物

一般に、遷移金属酸化物は、**d-d** 遷移により可視光領域に吸収がある。

d0 もしくは **d10** でないと、可視光領域に吸収

典型元素酸化物ベースの材料設計となる。

(説) 同様に、典型元素酸化物においても、可視領域に吸収がある材料は除外する。

大きなバンドギャップ (ワイドギャップ)

固体物質は価電子バンドと伝導バンドのギャップに相当するエネルギーを持つ光の吸収が起こる。

このため、固体物質のバンドギャップが、可視光のエネルギーより大きくなければならない。

可視光領域のエネルギー：1.6~3.3eV

つまり、約 3eV 以上のバンドギャップを持つ材料が望ましい。

→広いバンドギャップのことをワイドギャップと呼ぶ

導電性

赤外域に広い吸収を持つ材料が望まれるが、このような材料は存在しない。

3.1 のドルーデモデルにより、高い導電性を持つ材料は、赤外域の光を遮断 (反射) することが出来る。

よって、光選択透過性材料には、①典型元素酸化物であること②ワイドギャッ

プであること③高い導電性を持つこと、が必要である事がわかる

①～③の条件を満たす材料として、**Sn-In₂O₃(ITO)**, **Sb-SnO₂**, **Al-ZnO₂** がある。

(説) **In₂O₃:Sn**、「:」は、ドーピングする材料を表す。

(図) 波長と透過率の図、透過率変化についての説明も

(2) ITO と透明導電膜

ITO は **In₂O₃** の **In** サイトの一部を **Sn** と置換した材料。3.1 に示された選択透過性を示す。一般には、スパッタリング法で成膜する。

In→Sn の置換の式、キャリア生成

バンド構造

縮退半導体とバークンシュタイン-モスシフト

→注入する電子量が多いと、吸収端が可視域にシフトする可能性もある

透過率

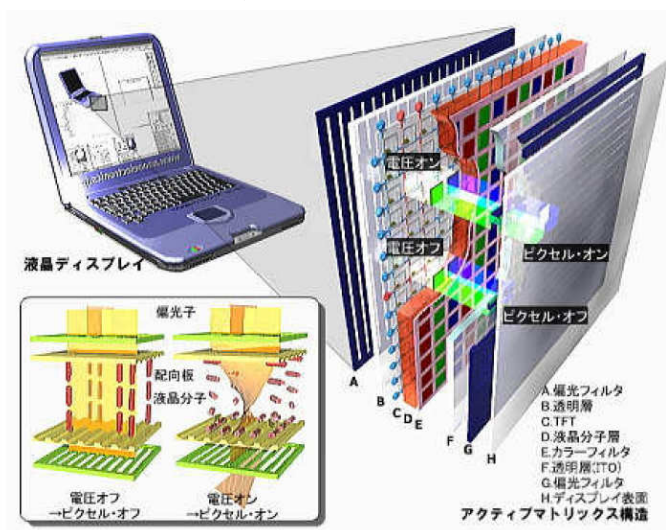
比抵抗：**<10-4Ω・cm**

酸などにある程度溶ける

比抵抗が小さいため、熱線反射ガラスとして使用するだけでなく、各種デバイスの透明導電膜（透明電極）として広く利用されている。

主な用途：液晶ディスプレイの電極

(参考図) 液晶ディスプレイ 左下のオン・オフ部分が透明電極



(3) Sb ドープ SnO₂、太陽電池用透明導電膜

SnO₂ の Sn サイトに Sb を置換した材料。

光学特性：ITO とほぼ同じ、紫外域をよく透過する

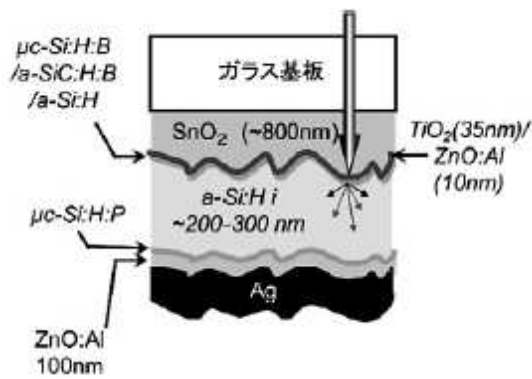
電気的特性： $1 \times 10^{-3} \Omega \cdot \text{cm}$ 、あまり低くない

熱的・化学的に安定—エッチング（溶解加工）が難しい

ITO 同様に、熱線反射ガラスとして利用

アモルファス Si 太陽電池を製造する際、a-Si はプラズマ CVD により合成する。

この際、水素プラズマが発生する。ITO では水素プラズマにより劣化するため、（比抵抗は高いが）SnO₂ 膜を太陽電池電極として使用する。



(参考) ZnO と Al ドープ ZnO

ZnO の Zn サイトに Al をドープ。

光学特性：

電気特性： $2 \sim 3 \times 10^{-4} \Omega \cdot \text{cm}$

化学的に不安定（酸によく溶ける）：エッチングすると膜が全て溶ける

(参考) 資源の枯渇性

In : 0.00001%

Sn : 0.004%

透明電極の代替材料が無い場合、リサイクルも視野に。

3.3.2 サーモクロミック（スマート）ウインドウ

○スマートウインドウ

ある条件の下で、温度などの条件が変化すると、自動的に特定の光を遮断したり透過したりする。サーモクロミックウインドウが挙げられる。

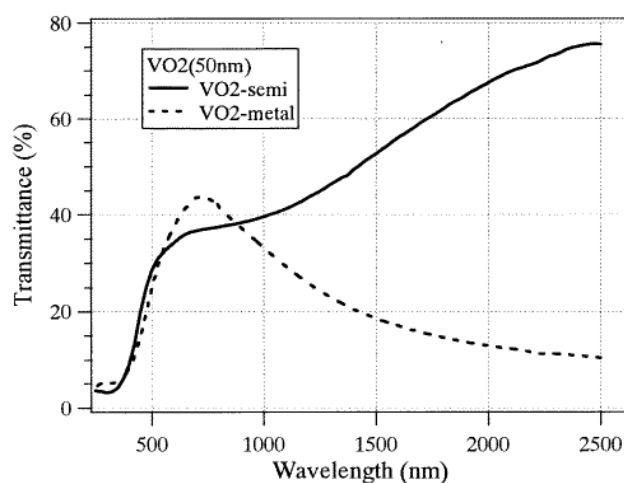
サーモクロミックウインドウ：温度が変化すると共に、着色・消色する窓。こ

のような窓を建築物に使用すると、夏には光を遮断、冬には光を透過出来、冷暖房効率を上げることができる。

○サーモクロミックウインドウの設計

VO₂は転移温度 68°Cで金属-半導体転移を示す。詳細は 2.3.3 参照。

VO₂ をガラスにコーティングする事で、温度によって熱線を反射したり透過したり出来る窓を設計出来る。



○転移温度の制御

VO₂ の転移温度は 68°Cと高いため、そのままでは窓材として使用するの難しい。

→Nb、Mo、W などのドーピングによって、転移温度を低下させる事が出来る。

W を VO₂ に対して 2atomic%添加することで、VO₂ は約 20°Cで転移する。…夏と冬で自動的に赤外線をオン-オフするスイッチ材料

○化学的デメリット

V の最高酸化数 5 価であり、VO₂ の V は 4 価である。V は 5 価が安定な化合物であるため、空気中に放置すると VO₂ は徐々に酸化されて V₂O₅ となる。

→VO₂ 膜の上から SiO₂ などのコーティングを施すなど、耐酸化処理が必要。

(参考)

半導体時における d 分裂軌道間のギャップが狭いため、赤外～近赤外領域の光でも電子が励起される。そのため、ボロメータ (赤外センサー) としても利用される。

3.3.3 エレクトロクロミックウインドウ

○エレクトロクロミズム

物質が電気化学的な酸化還元を受け、吸光特性が変化する現象。

(説) 本項では、酸化物ホスト材料について焦点を当てる。

(説) エレクトロクロミック：EC とする

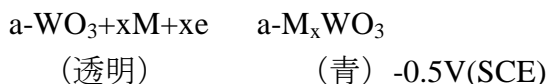
○EC 酸化物ホスト材料とインターカレーション

EC 酸化物ホストは、こうしないに空格子点を持ち、このサイトにカチオンを注入して着消色を行う。

EC 材料

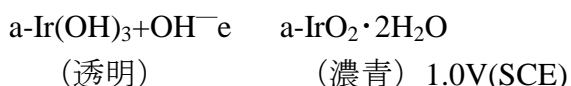
①還元発色

電子の注入により発色、 $a\text{-WO}_3$ 、 $a\text{-MoO}_3$ がある。



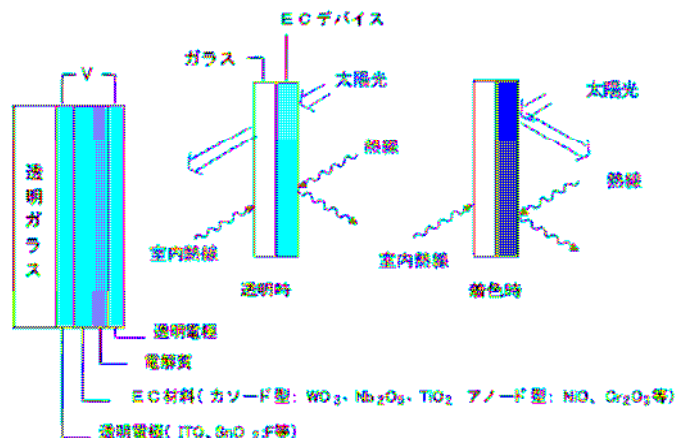
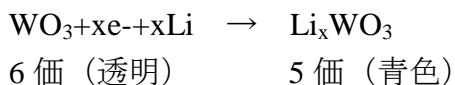
②酸化発色

電子の引き抜きにより発色、 $a\text{-IrO}_x$ 、 $a\text{-NiO}_x$

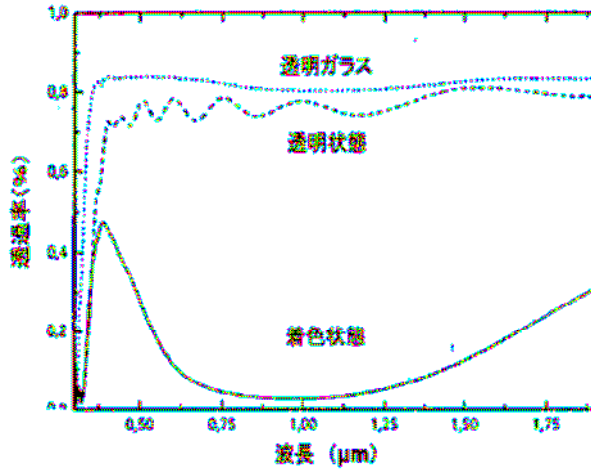


○ $a\text{-WO}_3$ ベース EC デバイス

Li を電解質としたデバイスでは



a-WO₃ 膜に Li が挿入されることによって、W の一部が 5 価に還元され、着色する。Li を引き抜く事で、透明に戻る。(ロッキングチェア型)



ディスプレイ、調光ガラスなどに応用

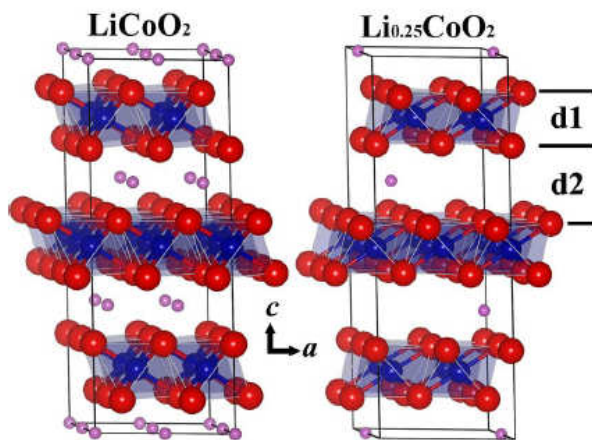
(比較) LiCoO₂ を正極とした Li イオン 2 次電池材料

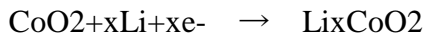
(説) 一次電池：一度完全に放電してしまったら捨ててしまうことになる、使い切りの電池 二次電池：充電して繰り返し使える電池

○正極材料としての LiCoO₂

LiCoO₂ は、EC 特性を示さないが、Li イオンなどのカチオンをインターカレート出来る。

(層状岩塩構造)



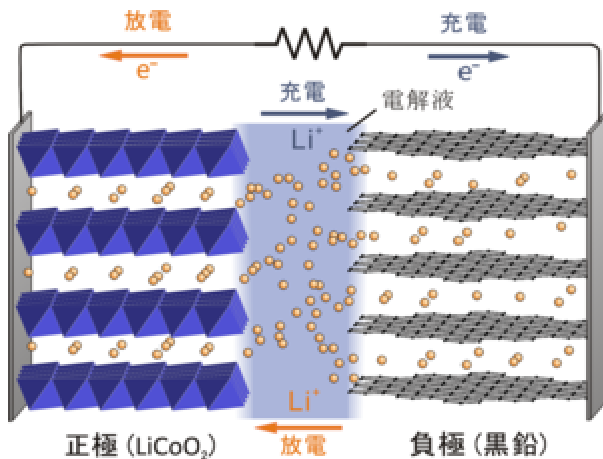


3.6V (vsC 負極)

エネルギー密度：～150 mAh/g (大きい)

Li イオンの挿入 (充電)、引き抜き (放電) によって、電池として作用

○Li イオン 2 次電池の構造



負極に黒鉛、電解質は固体型に変わりつつある。

セパレータ (短絡防止、イオンのみ透過、化学的に安定)

○ LiCoO_2 のサイクル特性 (寿命)

電極材料への Li イオンの挿入、引き抜きを繰り返すことで、次第に Li イオンが電極に固定 (電極と反応) される。

→劣化

充放電のサイクルで、～600 サイクル程度で寿命

…会社によって異なるが、カタログ値と実際の値は乖離がある。

他に LiNiO_2 (3.5V) や LiMn_2O_4 (3.8V) も研究されている。

現状では LiNiO_2 - LiCoO_2 系正極材料、C 負極材料がほとんど

3.3.4 フォトクロミック材料

(時間の都合により省略している)

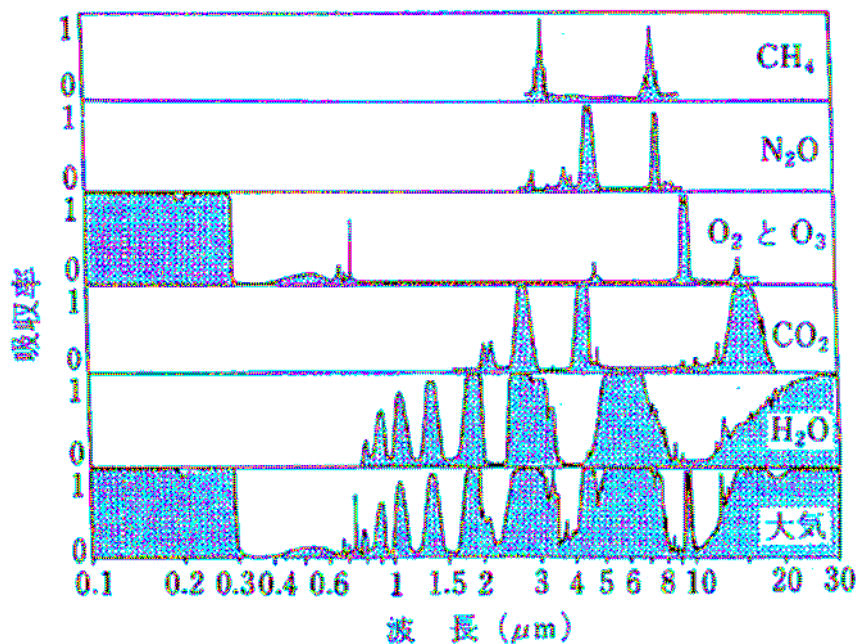
3.3.5 放射冷却材料

○大気窓

地球の大気は $N_2, O_2, Ar, CO_2, \dots$ から成り、 CO_2 や H_2O などの気体は赤外では強い吸収を示す。地球の大気の吸光特性を配布図に記す。

8~13 μm の範囲などでは吸収を示さない。

→この領域を大気窓と呼ぶ



○黒体放射と

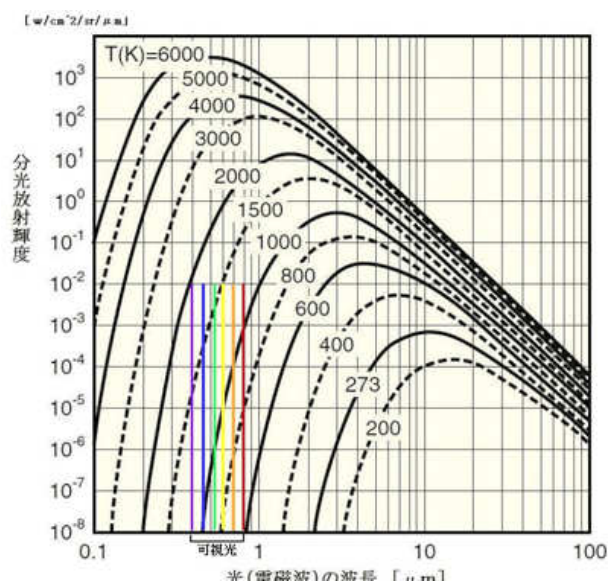
黒体はプランク分布に従って電磁波を放射する。

放射スペクトルを配布図に記す。

0°Cでは、大気窓領域の波長の放射が大きい。

→熱が電磁波として地球の外に逃げるー放射冷却。

(説) 冬の晴れた日の夜はどんどん温度が下がる現象。



○格子振動による吸収と放射

ある波長で格子振動による吸収がある場合、同じ波長の放出が起こる (キルヒ

ホッフの法則)。

(参考) キルヒホッフの法則：ある方向への放射度は、それと同じ方向からの放射に対する吸収度に等しく、温度と波長に依存する

大気の窓領域の波長をよく吸収（放出）する材料を用いて、熱を電磁波として放出、廃棄出来る。

このような材料には、**SiO_x**, **SiO_xN_y**, **PVC** などがある

(参考、配布図) **SiON** 膜の反射特性、大気の窓である 8~13 μm の波長領域に、広い吸収が見られる。

(説) **SiO_x** は、クラーク数 1 位と 2 位の物質（ありあまっている）、毒性無しであるため、…

○放射冷却材料の原理（配布図参照）

①外部からの光は金属膜によって反射させる。

②内部からの熱は、放射冷却材料によって電磁波として放出する。

→外部へ放出する光はそのまま外へ、内部へ放出される光は金属膜によって反射し、外部へ放出、もしくは再吸収。

(参考) 温室効果ガスと吸収特性

地表から放出された赤外線の一部を吸収し、地球に温室効果をもたらす気体。地球温暖化係数により比較・評価される。

地球温暖化係数

地表から（黒体輻射により）放出される電磁波が、ターゲットとする気体にとどの程度吸収されるかを、CO₂ に対する比率で表したものの。

メタン：21、N₂O：310、HFCs：110~11700（トリフルオロメタン）、PFCs：1300~9200（パーフルオロエタン）、SF₆：23900

気候変動に関する政府間パネル（IPCC）の第2次報告書が用いられている。

温室効果ガスは、効果的に地球を暖める材料も多いが、水蒸気、CO₂、メタンが量的に圧倒的に多い。→水蒸気は制御不能に近いので、CO₂、メタンが排出量減少の対象となる。

京都議定書における排出量削減対象となっていて、環境省において年間排出量などが把握されている物質としては、二酸化炭素(CO₂)、メタン(CH₄)、一酸化二窒素(N₂O) (=亜酸化窒素)、ハイドロフルオロカーボン類(HFCs)、パーフルオロカーボン類(PFCs)、六フッ化硫黄(SF₆)が挙げられる。