

VO₂系サーモクロミック膜を組み合わせた新規の選択放射材料

New Selective Radiating Materials Combined with VO₂ Type Thermochromic Films

田澤 真人*¹
Masato TAZAWA

金 平*¹
Ping JIN

種村 榮*¹
Sakae TANEMURA

Abstract

Vanadium dioxide (VO₂) films and those doped with tungsten (W) are known to be reliable thermochromic materials for their transition temperature down to lower than room temperature depending on their doping level. In this paper, the optical constants of the VO₂ film and the VO₂-W alloy on glass substrates are determined from the reflectance spectra and the transmittance spectra by the least-squares method in visible and near IR region. In the high temperature phase, Drude theory can predict the optical performance. Furthermore, the feasibility of using the VO₂ film as a second layer for a selective radiating film stack is pointed out.

Key words: thermochromic material, spectral selective radiating material, VO₂, V_{1-x}W_xO₂, SiO, radiative cooling, infrared

1. はじめに

近年、太陽エネルギーのより効率的利用や快適な居住空間を得ることを目的とした調光材料（エレクトロクロミック（EC）材料、サーモクロミック（TC）材料）、透明断熱材料、選択放射材料等の研究が進められている¹⁻⁷⁾。この中でもTC材料と選択放射材料は人為的にエネルギーを投入しなくても調光もしくは冷却ができる材料として注目されている。

TC材料は、温度によってその光学的特性が可逆的に変化する材料であり、いくつかの遷移金属酸化物が知られている⁶⁾。これらの材料を窓材に用いれば、環境温度に応じて自動的に入射光が制御される。特に、二酸化バナジウム（VO₂）膜は、相転移が室温に近い68℃付近で起こることや、金属などの添

加によって、転移温度をさらに室温以下にまで下げられることから、実用化が最も期待されている。

我々は、従来よりVO₂膜もしくはVO₂にタングステン（W）等を添加したTC材料（V_{1-x}W_xO₂）について研究を行っており⁸⁻¹⁰⁾、二次元同時スパッタ法によって、V_{1-x}W_xO₂膜を作製し、23～24℃/atomic%Wの転移温度の効果を得た¹¹⁾。

V_{1-x}W_xO₂膜の光学特性が転移温度で可逆的に変化する理由は、転移温度で半導体-金属相転移（Mott-Hubbard 転移）が起こるためである。高温相は金属相であり、低温相は半導体相であることが知られている。従って、赤外領域に注目すれば、V_{1-x}W_xO₂膜は高温相では金属と同様に反射率が高く、低温相ではほぼ透明であるという特徴を有する。

VO₂膜の光学定数は、H. W. Verleur¹²⁾が波長範囲0.25μmから5μm、B. S. Borisov¹³⁾が0.2μmから2.5μmの範囲で報告している。また、最近ではE. E. Chain¹⁴⁾とF. C. Case¹⁵⁾によっても報告されているが、いずれも波長3.4μmで測

* 原稿受付 平成7年7月12日

* 1 会員 名古屋工業技術研究所

(〒462 名古屋市北区平手町 1-1)

定した透過率と反射率から求めた値である。

選択放射材料は、 $8\mu\text{m}$ から $13\mu\text{m}$ の波長領域だけで選択的に放射率が高い材料であり、この材料を用いれば、いわゆる大気窓を通して大気の高層部または大気圏外の低温熱源へ熱を捨て、エネルギーの消費なく低温を得ることができる。こういった選択放射材料としては、アンモニアなどの気体なども知られているが、金属基板上に一酸化シリコン(SiO)や窒化シリコンなど無機物膜を堆積させた材料が最も取り扱いが容易であり、実用化が期待されている¹⁶⁻¹⁸⁾。

選択放射材料の基板として赤外領域で高反射率を有する金属などの材料を用いる必要があるが、その理由は、必要としない波長領域($8\mu\text{m}$ 以下および $13\mu\text{m}$ 以上)の光を反射し、余分な光の吸収を抑制するためである。 $V_{1-x}W_xO_2$ 膜の高温相は金属相であり高反射率を有することから、選択放射材料の基板または選択放射膜の下層に位置する第二層として用いる可能性が出てくる。また、 $V_{1-x}W_xO_2$ 膜の低温相は半導体相であり、高温相の光学特性とは大きく異なっている。従って、 $V_{1-x}W_xO_2$ 膜を下層とした選択放射材料の放射冷却能は、 $V_{1-x}W_xO_2$ 膜の転移温度で大きく変化することが予想され、この特徴をうまく使えば、選択放射材料に新しい機能を付与できると期待される。

この論文では、まず、 VO_2 膜と $V_{1-x}W_xO_2$ 膜の高温相及び低温相での可視から近赤外領域の光学定数について述べる。さらに、可視・近赤外領域のデータから赤外領域での光学定数を推定し、この材料を選択放射材料の第二層として用いた場合の利点についてコンピュータシミュレーションの結果から述べる。

2. 光学定数

2. 1. 試料

光学定数を決めるために用いた試料は、反応性マグネトロンスパッタリングを用いて作製した。作製法については、他で詳述した¹¹⁾ので、ここでは述べない。基板としてはパイレックスガラス($1\text{cm}\times 1\text{cm}\times 0.5\text{mm}$)を用い、Wを含まない試料(A)、0.9%添加した試料(B)、1.4%添加した試料(C)の3種類の試料を作製した。それぞれの試料の転移温度は、波長 2000nm での透過率の変化から評価すれば、それぞれ 67°C 、 47°C 、 37°C であった。膜厚は、光波干渉計による測定からそれぞれ 60nm 、 58nm 、 72nm であった。

可視から近赤外領域でのスペクトルの測定は、波長範囲 $300-2500\text{nm}$ で、日立U-3400

型分光光度計に大型試料室をとりつけ、測定時の試料温度が制御できるようにして行った。それぞれの試料の低温相及び高温相における反射スペクトルと透過スペクトルを図1に示す。低温相のスペクトルは試料温度 25°C で、高温相のスペクトルは試料温度 80°C で測定した。どの試料も高温では赤外領域で反射率が高く(透過率が低く)、低温では反射率が低く(透過率が高く)、温度によってその光学特性が大きく変化し、良好なTC特性を示した。一方、 500nm 以下の波長領域では高温相でも低温相でも類似の透過・反射スペクトルが得られ、TC特性は示さない。

2. 2. 光学定数

光学定数は高温相、低温相において測定した可視から赤外領域での透過・反射スペクトルを用いて求めた。

低温相においては、光学定数の実数部 n と虚数部 k を自由に变化させ、ガラス基板と薄膜からなる系の光学計算結果と測定値を比較し、その最小自乗を得ることによって光学定数を決定した。図2に得られた光学定数を示す。 750nm 以上の波長範囲では、全試料とも2.8から3.5程度の実数部、0から0.5程度の虚数部を有する。 500nm 付近には3試料とも実数部の極小と虚数部の極大が見られた。

高温相においては、通常の金属の光学特性を決めるドルーデの式が成り立つことを仮定し、ドルーデの式を基礎として計算した透過・反射スペクトルと実測値とを比較することにより光学定数を求めた。ドルーデの式は次式で表すことができる。

$$\varepsilon(\nu) = \varepsilon_\infty - \frac{\nu_p^2}{\nu^2 + i\nu\nu_c} \quad (1)$$

ただし、 ε は誘電関数、 ν は振動数、 ε_∞ は高振動数での誘電率、 ν_p はプラズマ振動数、 ν_c は緩和振動数、 i は虚数単位である。この式の ε_∞ 、 ν_p 、 ν_c を最小自乗法によって求めれば、光学定数を得ることができる。

得られたプラズマ振動数 ν_p 、緩和振動数 ν_c 、高振動数での誘電率 ε_∞ は、試料(A)では 35000cm^{-1} 、 5900cm^{-1} 、9.5が、試料(B)では、 30000cm^{-1} 、 6200cm^{-1} 、8が、試料(C)では、 33000cm^{-1} 、 7500cm^{-1} 、8が得られた。高温相の光学定数を図3に示す。カットオフ波長はそれぞれ 880nm 、 943nm 、 857nm であった。

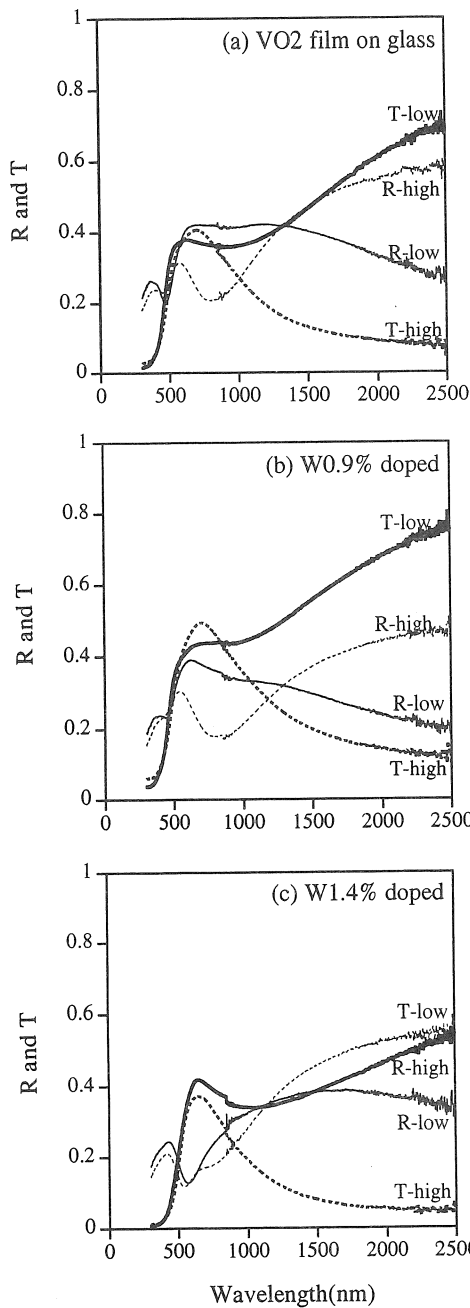


図1 VO₂系TC膜の反射・透過スペクトル(R、Tは反射、透過、high、lowは高温相、低温相を示す)。

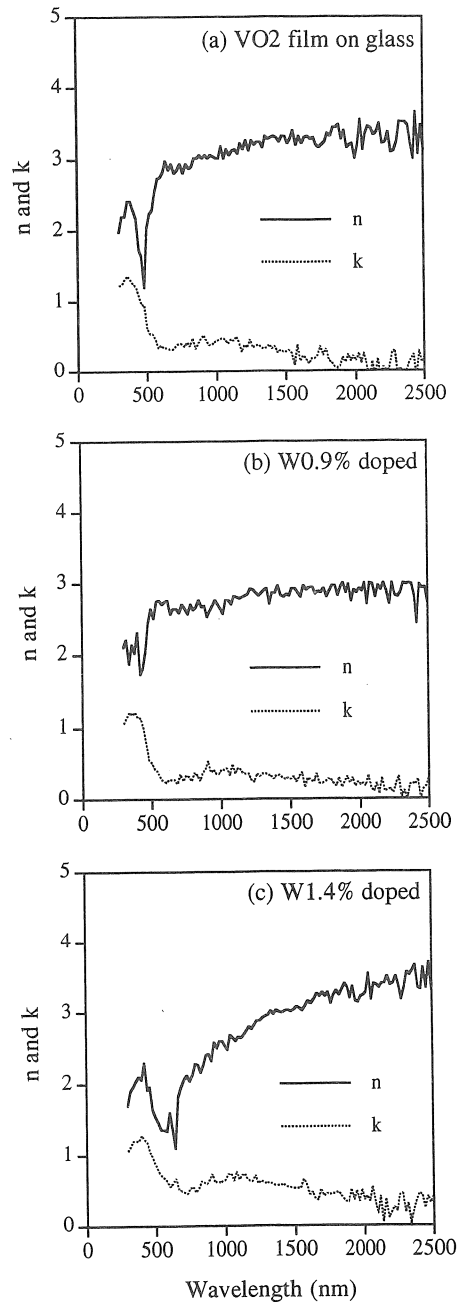


図2 反射・透過スペクトルから求めた低温相の光学定数。

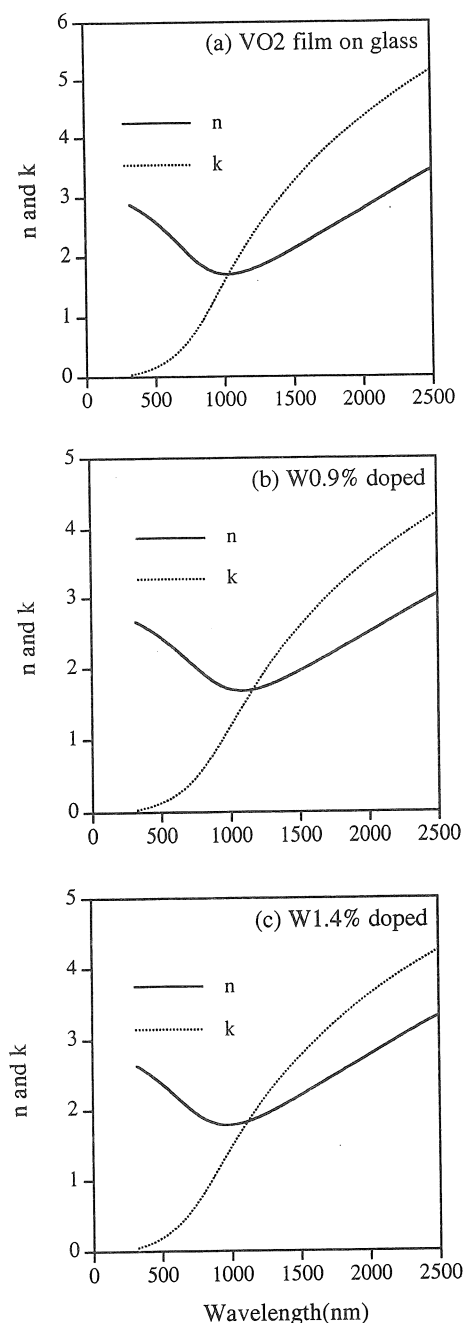


図3 反射・透過スペクトルとドルーデの式から求めた高温相での光学定数.

ドルーデの式を用いて高温相の透過・反射スペクトルが再現できることから、高温相での光学特性はドルーデ理論で説明することができる。ただし、500 nm以下の波長範囲では、ドルーデの式による透過・反射スペクトルの再現は不可能であり、この波長範囲では、自由キャリアによる光学的応答とは別の吸収メカニズムが存在すると思われる。このことと高振動数での誘電率が、全試料で8から9.5と高いことから、これらの試料では、500 nmより短波長の領域に金属・半導体層転移の影響を受けない大きな吸収があることが予想される。

上の方法で得られたVO₂膜の光学定数は、低温相においてはH. W. Verleur¹²⁾やB. S. Borisov¹³⁾が得た値とほぼ一致している。高温相ではH. W. Verleurの値¹²⁾と一致している。高温相の波長3.4 μmでの光学定数はドルーデの式を用いて得ることができる。こうして得た波長3.4 μmでの光学定数はnが4.5、kが6.3であり、F. C. Case¹⁵⁾が得た値(n=3.17-3.56、k=5.71-6.43)と比較すると、kはよく一致しているもののnは我々の値の方が大きい。

低温相でも高温相でも500 nm付近またはそれより短波長の領域に構造が見られるが、これは酸素の2pバンドからVの3dバンドへの電子移行による吸収である¹²⁻¹³⁾。

なお、VO₂膜の光学定数の決定に関する文献はいくつかあるが、V_{1-x}W_xO₂の光学定数に関する報告は見あたらない。

3. 選択放射材料への応用

3. 1. 赤外領域での光学定数

選択放射による冷却が有効となるのは、特別な場合を除いて室温付近であるため、赤外領域、特に、10 μm付近の光学定数が必要である。赤外領域でのTC材料の光学定数は、低温相では、単純に外挿して、n=3、k=0とし、高温相では、ドルーデの式(式(1))に可視領域での測定から得られたプラズマ振動数、緩和振動数、高振動数での誘電率を適用して求めた。図4に赤外領域まで拡大した高温相での光学定数を示す。Wを添加した膜の赤外領域での光学定数は添加量にはほとんど依存しない。

低温相で、赤外領域での吸収がないことは単結晶シリコンを基板として作製した同様の膜の赤外透過スペクトルの測定によって確認した。高温相は金属相であるために、反射率が十分高く、格子振動によるレストストラレンバンドが反射率に現れることは考えられない。実際、A. S. Barkerら¹⁹⁾によれば、高温相での赤外反射率に構造は現れていない。同様

の現象はITO透明導電膜でも見られ²⁰⁻²¹⁾、この場合には格子振動と思われる吸収が8 μ m付近にあるにも関わらず、この吸収が反射率に与える影響は小さい(参考文献20の図6と7)。さらに、A. S. Barker ら¹⁹⁾によれば、VO₂の赤外振動子は189 cm^{-1} (53 μ m) から710 cm^{-1} (14 μ m) に位置し、大気窓内には入っていない。したがって、赤外領域での高温相の光学特性はドルーデの式から得られるもので近似した。

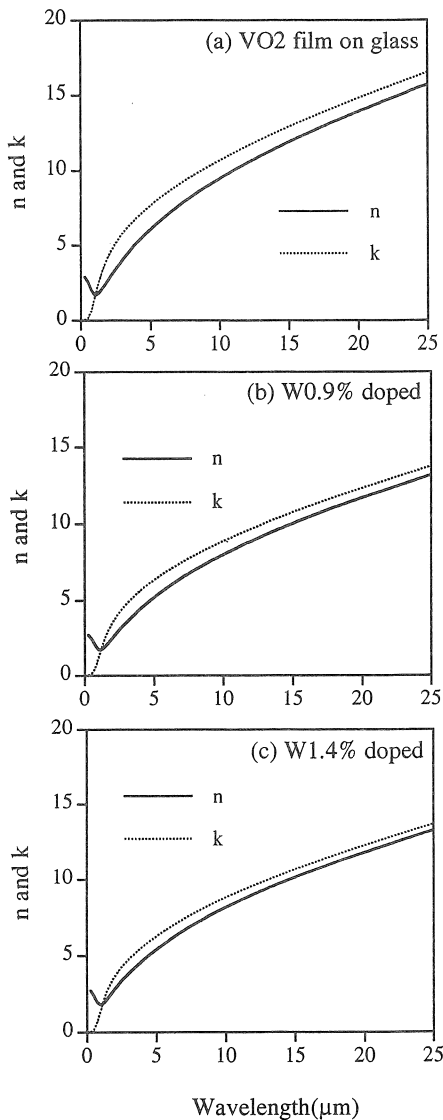


図4 赤外領域まで外挿した高温相の光学定数:

3. 2. 高温相を用いた場合の放射冷却能

高温相の上記VO₂系材料の膜に一酸化珪素(SiO)を1 μ m堆積させた選択放射材料について、放射冷却能を計算した。TC膜は十分な厚さを有し、高温相の透過率は0であるとした。従って、放射冷却能は基板に依存しない。計算方法については、以前に述べたので¹⁶⁾、ここでは省略する。ただし、大気温度は27℃とし、対流による熱伝達を抑えるために、ポリエチレンフィルムのカバーを仮定した。用いたモデルを図5に、結果を図6に示す。横軸は試料温度である。比較のため、第二層を用いず、アルミニウム(Al)と黒体を基板として用いた場合の結果も示す。ここでいう黒体は赤外領域で幅広く吸収率の高い材料であればよく、例えば、ガラスでも良い。

VO₂系の材料を第二層として用いた場合には、タングステンの添加量によらず、放射冷却能はほぼ一定であることがわかる。すなわち、得られたプラズマ振動数などの値には若干のx依存性があるものの、放射冷却能への影響はほとんどない。

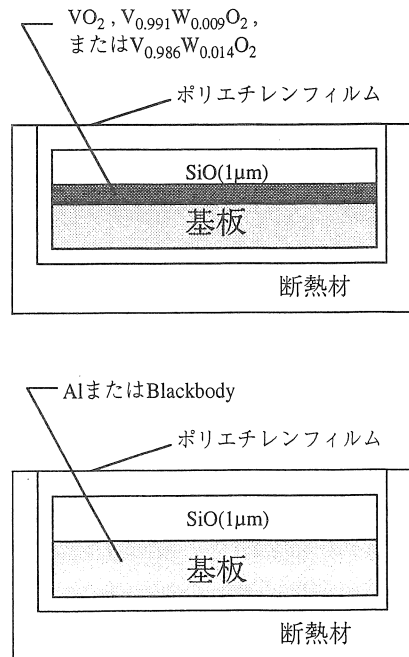


図5 放射冷却能のシミュレーションに用いたモデル。

上図: 第二層としてTC膜を用いた場合。

下図: 第二層はなく、基板としてAlまたは黒体を用いた場合。

3. 3. 半導体相を用いた場合の放射冷却能

上の計算は、転移温度以下になっても高温相の光学定数を有すると仮定した場合の放射冷却能である。実際には、転移温度で高温相から低温相へ相転移を起こすので、転移温度以下では、低温相の放射冷却能も計算しなければならない。この際、低温相は赤外領域で透明であるため、基板の影響を考慮する必要がある。ここでは便宜上、基板の反射率が1に近い場合（例えば、Al）と0の場合（黒体）を考慮することとする。

基板がAlの場合は、半導体相が透明であるために、放射冷却能は、SiOをAl上に堆積させた場合の放射冷却能とほぼ等しい。基板が黒体の場合は、選択放射材料全体がほぼ黒体に等しくなり、放射冷却能は黒体のそれで近似できる。

なお、半導体相の光学定数の虚部が $k=0.1$ 程度の場合でも、放射冷却能はほとんど変化せず、上の近似は有効である。

3. 4. 放射冷却能の変化

TC材料の転移温度で、半導体-金属相転移が起こるとともに、上で述べた選択放射材料の放射冷却能が大きく変化する。すなわち、転移温度より高温では、図6のa, b, cの曲線のように放射冷却能が試料温度の関数として与えられるが、転移温度を過ぎると同時に、基板としてAlを用いた場合には、曲線dに、基板が黒体の場合には、曲線eに放射冷却能の温度依存性に移る。従って基板が黒体の場合には、温度上昇中に転移温度をすぎると放射冷却能は急に増大し、温度低下中に転移温度をすぎると放射冷却能は急に減少することになる。図7は、基板が黒体の場合に、このような転移温度による放射冷却能の変化を考慮して図6を書き直したものである。ただし図7では適量のWを添加することによって転移温度を 17°C としたTC材料を仮定した。これまでの我々の研究から転移温度が氷点下に達する材料が得られており、添加量の調整によって転移温度 17°C のTC材料は実現可能である⁹⁾。

図7によれば、温度が 20°C 近辺から下がっていくとき、転移温度で放射冷却能が正の値から急に負の値となり、熱の吸収が始まる。 10°C 付近から温度が上昇する場合には、この逆となる。従って、天空への放射熱伝達以外の断熱が適当であり、基板が黒体の場合、TC材料を第二層として用いた選択放射材料の温度はきわめて安定にTC材料の転移温度に保持される。

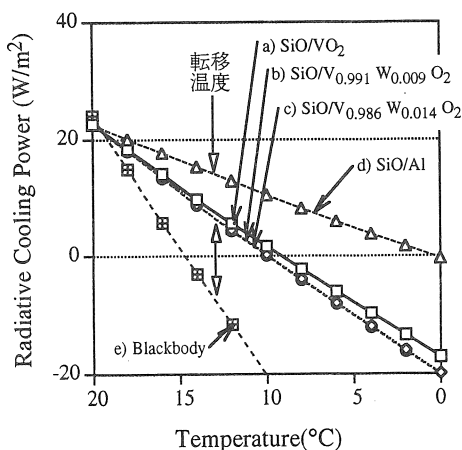


図6 基板として高温相のTC膜を用いた場合の放射冷却能のシミュレーション結果。SiO/AlとBlackbodyは基板としてAlまたは黒体を用いた場合。

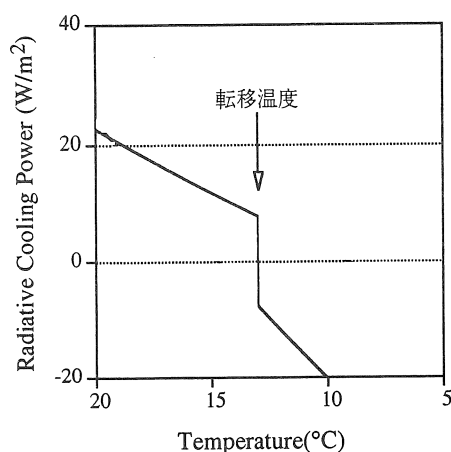


図7 基板として黒体、第二層としてTC膜を用いた場合の放射冷却能のシミュレーション結果。

4. おわりに

TC材料のうち、VO₂及びV_{1-x}W_xO₂について、高温相、低温相での光学定数を可視から近赤外領域で求めた。さらに、この光学定数を赤外領域へ外挿して得た光学定数を用いて、TC材料を第二層としてSiOを1μm堆積させた選択放射材料の放射冷却能を計算した。その結果、相転移による放射冷却能の変化を知ることができた。また、Wを適当な量添加して、転移温度を黒体の放射冷却能が0となる温度と高温相を用いた選択放射材料の放射冷却能が0となる温度の間に設定した場合、Wの添加量によってきわめて安定に、外部からエネルギーを供給することなく、試料温度を任意に保持することができる。この特徴をうまく使えば、一定の温度での保存が必要な薬品等のコンテナに用いることができるであろう。

参考文献

- (1) 種村榮：“パッシブソーラー利用のためのビル用新材料”、エネルギー・資源、12(1991)11-16.
- (2) 種村榮：“パッシブ・ソーラー素子の現状と将来、パッシブソーラー素子総論”、太陽エネルギー、17(1991)2-9.
- (3) 種村榮：“パッシブソーラー素子の役割”、太陽エネルギー、16(1990)1.
- (4) 種村榮、吉村和記：“パッシブソーラー素子”、サンシャインジャーナル、11(1990)25-32.
- (5) 種村榮：“パッシブソーラー素子の役割”、流体熱工学研究、25(1990)19-21.
- (6) G. V. Jorgenson and J. C. Lee：“Doped vanadium oxide for optical switching films”, Solar Energy Materials, 14(1986)205-214.
- (7) C. G. Granqvist: Materials Science for Solar Energy Conversion Systems, Pergamon Press, 1991.
- (8) P. Jin and S. Tanemura：“Formation and Thermochromism of VO₂ Films Deposited by RF Magnetron Sputtering at Low Substrate Temperature”、Jpn. J. Appl. Phys.、33(1994)1478-1483.
- (9) P. Jin, M. Tazawa, K. Yoshimura, T. Miki, K. Igarashi and S. Tanemura：“Thermochromism of metal-doped VO₂ films deposited by dual-target sputtering”、Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, Volker Wittwer, Claes G. Granqvist, Carl M. Lampert, Editors, Proc. SPIE 2255, pp.415-422 (1994).
- (10) P. Jin, M. Tazawa and S. Tanemura：“Low Temperature Deposition of Thermochromic VO₂ Films by RF Magnetron Sputtering”、Proceedings of ISES Congress in Budapest, 1993, ("Harmony with Nature" ed. by A. Zold), 2(1993)363-368.
- (11) 金平、吉村和記、田澤真人、三木健、五十嵐一男、種村榮：“二元同時スパッタ法によるV_{1-x}W_xO₂サーモクロミック薄膜の作製及び調光特性”、平成5年度日本太陽エネルギー学会研究発表会講演論文集、62、pp.245-248.
- (12) H. W. Verleur, A. S. Barker, Jr. and C. N. Berglund：“Optical Properties of VO₂ between 0.25 and 5eV”, Phys. Rev., 172(1968)788-798.
- (13) B. S. Borisov, S. T. Koretskaya, V. G. Mokerov, A. V. Rakov and S. G. Solov'ev：“Electrical and Optical Properties of VO₂ near the Semiconductor-Semimetal Transition Point”, Soviet Physics - Solid State, 12(1971)1763-1769.
- (14) E. E. Chain：“Optical properties of vanadium dioxide and vanadium pentoxide films”, Applied Optics, 30(1991)2782-2787.
- (15) F. C. Case：“Improved VO₂ thin films for infrared switching”, Applied Optics, 30(1991)4119-4123.
- (16) 田澤真人、吉村和記、三木健、種村榮：“Si及びAlの無機化合物膜を用いた選択放射冷却能のシミュレーション”、太陽エネルギー、33(1993)39-45.
- (17) M. Tazawa, P. Jin, Y. Tai, T. Miki, K. Yoshimura and S. Tanemura：“Computational Design of SiO Based Spectral Selective Radiating Film”、Optical Materials Technology for Energy Efficiency and Solar Energy Conversion XIII, Volker Wittwer, Claes G. Granqvist, Carl M. Lampert, Editors, Proc. SPIE 2255, pp.419-159 (1994).
- (18) M. Tazawa, K. Yoshimura, T. Miki and S. Tanemura：“A Computational Design of SiO Based Selectively Radiative Film”、Proceedings of ISES Congress in Budapest, 1993, ("Harmony with Nature" ed. by A. Zold), 2(1993)333-338.
- (19) A. S. Barker, Jr., H. W. Verleur and H. J. Guggenheim：“Infrared Optical Properties of Vanadium Dioxide above and below the Transition Temperature”, Phys. Rev. Lett., 17(1966)1286-1289.
- (20) 田澤真人、吉村和記、種村榮：“低放射率膜の光学的特性”、太陽エネルギー、17(1991)35-42.
- (21) M. Tazawa, K. Yoshimura and S. Tanemura：“Ellipsometric studies of ITO low emissivity film”, Proceedings of the 1989 Congress of the International Solar Energy Society, Vol. 3, pp. 2291-2295.