光励起電荷の発生と光熱変換における 遷移金属窒化物と遷移金属炭化物の利用

石井 智^{1,2}, シンデサティシュ¹, カウアー マンプリート^{1,3},
ラム パスパティ スガヴァネシュワー¹, 長尾 忠昭^{1,3}

¹(国研)物質・材料研究機構国際ナノアーキテクニクス研究拠点(〒305-0044 茨城県つくば市並木1-1)

²筑波大学大学院 数理物質科学研究科 物質・材料工学専攻(〒305-8573 茨城県つくば市天王台1-1-1)

³北海道大学大学院 理学院物性物理学専攻(〒060-0810 札幌市北区北10条西8丁目)

Optical Excitation of Hot Carriers and Photothermal Conversions with Transition Metal Nitrides and Transition Metal Carbides

Satoshi ISHII,^{1,2} Satish L SHINDE,¹ Manpreet KAUR,^{1,2} Ramu Pasupathi SUGAVANESHWAR,¹
and Tadaaki NAGAO^{1,3}

¹International Center for Materials Nanoarchitectonics (WPI-MANA), National Institute for Materials Science (NIMS),
Tsukuba, Ibaraki 305-0044

²Doctoral Program in Materials Science and Engineering, Graduate School of Pure and Applied Sciences, Tsukuba,
1-1-1 Ten'nodai, Tsukuba, Ibaraki 305-8573

³Department of Condensed Matter Physics, Graduate School of Science, Hokkaido University, Sapporo, Hokkaido 060-0810

(Received March 8, 2019)

Photo-excitation of hot carriers in metallic nanostructures have been applied to various photoelectric conversions to harvest low-energy photons. The relaxed hot carriers become heat where the heated areas are limited to the surrounding of the metallic nanostructures, leading to indirect local heating. In contrast to the research on photoelectric and photothermal conversions using metals, our recent works have shown that transition metal nitrides and transition metal carbides can be alternative to metals. These materials are cost-effective and out-perform gold that has been used in most of the past studies. In the current articles, we briefly review our current photoelectric and photothermal conversions using transition metal nitrides and transition metal carbides and discuss the future direction.

Key Words: Hot carrier, Photoelectric conversion, Photothermal effect, Plasmon resonance, Metallic band structure

1. はじめに

金属に光を照射すると、内部光電効果によって励起電荷が発生する。その過程において、金属にはバンドギャップがないため、低エネルギーのフォトンでも励起電荷を発生できる。そのため、金属-半導体界面においてサブバンドギャップのフォトンでも金属から半導体に電荷注入する(光電変換)ことが可能で、これは金属材料を用いた光励起の大きな特徴である。

励起電荷は緩和して熱となる(光熱変換)が、ナノ構造で発生する熱はナノ構造近傍しか加熱しない。このような局所的な加熱は非接触であることと共に、ナノ構造による光熱変換の大きな特徴である。

近年、金属ナノ構造から励起される励起電荷を使った

光電変換と光熱変換に係る研究が盛んに行われている(Fig. 1)。それは、プラズモニクスや光学メタマテリアルの発展により、金属ナノ構造に励起されるプラズモン共鳴を利用して励起電荷の発生効率を高める実験報告が数多くなされてきたからである¹⁻³⁾。光電変換の応用研究としては、サブバンドギャップの光にも応答する光検出器や太陽電池、光触媒などが挙げられる。光熱変換の応用研究としては、温熱治療や熱化学反応の効率化、結晶成長の促進などがある。

さて、これらの研究ではプラズモン共鳴を利用するため、典型的なプラズモン金属である金や銀が使われることが多かった。しかし、プラズモニクスでは、特にこの十余年の間に貴金属である金や銀の代替材料を探索する研究が進み、透明導電性酸化物や遷移金属窒化物、グ

Fig. 1 Illustration of photo-induced hot carrier excitations and heating for metals and conductive materials. These materials are expected to behave similarly.

ラフェンなど様々な導電性材料でプラズモンを励起できることが確認されてきた^{4,5)}。代替材料－半導体界面を形成し代替材料から半導体に電荷注入を行ったり、代替材料を使って効率よく光熱変換が行ったりする研究 (Fig. 1) もごく最近複数のグループで行われてきたが、まだ報告例は少ない⁶⁾。これまで光変換の代替材料として研究されている材料は、遷移金属窒化物、遷移金属炭化物、金属酸化物、遷移金属ホウ化等の導電性セラミックスである。

先述のように、代替材料を使った種々のプラズモン励起や光学メタマテリアルの報告がなされている。だが、材料費が安価な点とイプシロン・ゼロの特性を使った応用等の限られた用途⁴⁾を除くと、今のところ代替材料は性能面で貴金属を上回ることにはできていない。一方、報告例は限られるものの、光電変換と光熱変換の両方において代替材料の方が貴金属より高い変換効率を得られることが報告され始めている。光電変換と光熱変換に関連する応用や用途は、ナノ光学において代替材料が貴金属に勝る実施例となり得る点でも注視すべき点である⁶⁾。

本稿では、筆者らの成果を中心に、遷移金属窒化物や遷移金属炭化物を使った光電変換と光熱変換の研究の現状と展望を述べる。なお、遷移金属窒化物と遷移金属炭化物には二元系に限っても多くの種類があるが、筆者らを含め窒化チタン (TiN) が使った研究が多い。その理由として、TiNは代替プラズモニクス材料としてしばしば検討されてなじみがあったことや、これらの材料群の中で光吸収効率が適当であることが挙げられる。加えて、遷移金属の中ではチタンは資源量が豊富で価格が安いことも理由のひとつある。それ故に、本稿の記載もTiNに関することが大半である。

2. 遷移金属窒化物と遷移金属炭化物の貴金属に対する特徴

遷移金属窒化物と遷移金属炭化物は、どちらもサーメットと呼ばれ、機械的強度が高い材料として知られ、切削工具の表面コーティング等に用いられる。この応用からも想像できるように、これらの材料は高温にならな

い限り化学的に安定である。窒化チタン (TiN) については、別の応用としてマイクロ・ナノエレクトロニクス分野で電極や金属のシリコンへの拡散を抑えるためのバリア層として利用されたりする。

遷移金属窒化物と遷移金属炭化物は共にキャリア濃度が高いため、金属のように負の誘電率の実部を持つ。ただ、貴金属よりはキャリア濃度が小さい材料が多いため、これらの材料の誘電率が負になる波長は可視光の赤に近い波長帯や近赤外域であることが多く、同一波長では実部の絶対値は貴金属より小さい。そのため、これらの材料でできたナノ構造のプラズモン共鳴は貴金属より長波長である。一方、これらの材料はバンド内・バンド間遷移による損失が貴金属より大きいため、誘電率の虚部は貴金属と比べて大きい。

なお、これらの材料は不定比性を持つため、同じ材料であってもその特性は作製法に大きく依存する⁶⁾。極端な場合、誘電率の実部が負にならず正になってしまう場合すらある。ただ、完全結晶を仮定して第一原理計算から求めた複素誘電率でも、これらの材料は貴金属ほど金属的にはならず、虚部は貴金属ほど小さくならなかった⁷⁾。

遷移金属窒化物と遷移金属炭化物の誘電率の実部と虚部の貴金属に対する特徴 (誘電率の実が負でその絶対値が小さく、誘電率の虚部が大きい) から、これらの材料は貴金属より強く広帯域に光を吸収する。光電変換も光熱変換も材料による光吸収によって起こるため、高い光吸収特性を持つことは高い変換効率に繋がる。しかし、光電変換では光励起電荷の寿命が長いことや導電性材料と半導体とのエネルギー障壁が小さいことも、高い光電変換効率を得るための要素であり、高効率化のためにはこれらを併せて考える必要がある。

3. 遷移金属窒化物と遷移金属炭化物を使った光電変換

3.1 窒化チタン

遷移金属窒化物と遷移金属炭化物の中で、光電変換材料として初めて報告されたのは筆者らの知る限りTiNである。筆者らが行った最初の報告では、TiN薄膜を用いた固体素子の光誘起電流を測定した⁸⁾。酸化亜鉛 (ZnO) 薄膜をTiN薄膜で挟んだ三層構造に光を照射すると、ZnOの吸収端波長である約390 nmより長波長の光でも光誘起電流が観測された (Fig. 2(a))。そのため、この電流の起源はTiN中で光励起された電子に起因するものだと考えられた。この構造ではプラズモン共鳴は起きないため、プラズモン共鳴による電場増強の効果は排除されている。TiNを金に置き換えた構造でも光誘起電流は観測されたが、興味深いことにその効率はTiNを使った場合よりも1桁近く低かった。TiNを使った試料が高い光応答を示した理由として、TiNの方が光吸収率が高いことに加え、Fig. 2(b)に示すようにZnOとのエネルギー障壁が小さいことが考えられる。

TiNを使った固体素子では、筆者らはTiNとゲルマニ

Fig. 2 (a) Photo-responsivity from the TiN/ZnO/TiN trilayer sample and Au/ZnO/Au trilayer sample. The inset show the sample schematic where 'M' denotes either TiN or Au.⁸⁾ (b) Schematic band diagram of a TiN/ZnO/TiN.⁸⁾ (c) Photo-responsivity of the Ge/TiN sample with Ni contacts and bare Ge sample.⁹⁾ The inset is a schematic of the TiN/Ge sample. (d) Illustration of the photo-electrochemical cell. (e) Photocurrent density of C₃N₄-C dots, TiN-C₃N₄-C dots, and Au-C₃N₄-C dots when these materials were used as the electrodes in a photo-electrochemical cell.¹⁰⁾

ウム(Ge)のヘテロ構造でも光誘起電流の観測を実証している⁹⁾。Geの吸収端波長は約1800 nmであるが、GeとTiNのヘテロ構造ではFig. 2(c)に示すように少なくとも波長2600 nmまで光応答があった。1800 nm以降のサブバンドギャップ領域での光誘起電流は、TiNからの光誘起電子によるものと考えられる。

TiNを使い、紫外光にしか活性を持たない光触媒の可視活性を向上させる研究も進んでいる。最初の実証は、Liらによって行われた¹¹⁾。彼らはTiNと酸化チタンのコンポジット材料を合成し、酸化チタンに比べてコンポジットの方が可視域の色素分解が向上することを示した。Naldoniらは酸化チタンナノワイヤーにTiNナノ粒子を担持させた試料を作製し、同様に可視の光触媒活性が向上することを確認した¹²⁾。金ナノ粒子を使った試料も作製されたが、TiNを使った方が金を使った場合よりも可視活性向上効果が大きかった。

これらの先行研究とは異なり、筆者らは金属元素を含まない光触媒である窒化炭素(C₃N₄)を使った実験を行った¹⁰⁾。まずTiNナノ粒子とC₃N₄とカーボンドットを

含む複合材料を作製したが、カーボンドットは過酸化水素の発生を抑制するために加えた。複合材料をバインダーでITOガラスに固定して電極とし、光照射時に発生する電流を測定した(Fig. 2(d))。その結果、複合材料はC₃N₄とカーボンドットしか含まない試料より可視域全体に渡って高い光誘起電流を示した(Fig. 2(e))。比較のためにTiNナノ粒子を金ナノ粒子に置き換えた試料も作製したが、その試料の光応答はTiNナノ粒子を含んだ複合材料よりも可視域全域にわたって低く、この実験でも金よりTiNの方が高い性能を示した。

本項で紹介した以外にも、TiNを使って光触媒の活性や太陽電池の性能を向上させた報告は複数ある¹³⁻¹⁶⁾。しかし、それらの報告はTiNの触媒効果や高い電気伝導性を生かしたりして、必ずしもTiNからの光励起電荷を利用しているわけではない場合がある。TiNを使った光電変換では、そのメカニズムを正しく把握するとともに、光励起電荷の発生とその他の効果を同時に利用することで、素子としての特性を最大限高めることができるだろう。

3.2 窒化チタン以外の材料

TiN以外の遷移金属窒化物では窒化ジルコニウム¹⁷⁾、遷移金属炭化物では炭化チタン¹⁸⁾からの光誘起電流の観測を筆者らがそれぞれ報告している。今後、他の遷移金属窒化物や遷移金属炭化物の光電変換も探索されることが望まれる。

4. 遷移金属窒化物と遷移金属炭化物を使った光熱変換

4.1 窒化チタン

TiNナノ粒子のプラズモン共鳴は、粒子形状にある程度は依存するものの、強く広帯域であるため、白色光である太陽光の吸収に適している。実際、TiNナノ粒子の光吸収効率を計算すると、同じ大きさの金ナノ粒子や炭素ナノ粒子と比べても高い光吸収効率を示す¹⁹⁾。

筆者らはTiNナノ粒子の高い太陽熱発生効率に着目し、TiNナノ構造を使って高効率の太陽熱利用を行ってきた。TiNナノ粒子が水に接していると、水が直接加熱されるため、高効率で水を蒸発できる。Fig. 3(a)に示した結果は、同じ濃度の炭素ナノ粒子とTiNナノ粒子を純水に分散させ、擬似太陽光を照射した際の水の蒸発量をプロットしたものである¹⁹⁾。ナノ粒子を入れることで、純水より蒸発効率が高くなり、TiNナノ粒子は炭素ナノ粒子より更に高い効率を示した。標準的な太陽光強度100 mW/cm²の約8倍に集光した太陽光をTiNナノ粒子が分散した水に照射すると、Fig. 3(b)に示すように室温にも関わらず水蒸気発生が目視できる。

TiNナノ粒子を使った太陽熱による水の蒸発は、毛細管現象を利用することで更に向上する。毛細管現象を利用した始めの実験では、セラミックウールにTiNナノ粒子を担持させた複合材料を作製した²⁰⁾。この材料を使うと、太陽光照射による水の蒸発効率はTiNナノ粒子分

Fig. 3 (a) Time dependent water evaporation by the irradiation of artificial sunlight at 80 mW/cm². The concentration of TiN and carbon nanoparticles are 0.0001 vol%.¹⁹⁾ (b) Photo of the TiN nanoparticles dispersed in water under focused artificial sunlight at 800 mW/cm². (c) Schematic and SEM image of porous alumina coated with TiN.²¹⁾ (d) Schematic of the sample setup. PF stands for polystyrene foam.²¹⁾ (e) Rate of carbon monoxide conversion by passing carbon monoxide and oxygen gases to each sample which was irradiated with focused artificial sunlight.²²⁾

散水に比べて30%ほど増加した。続いて行った実験では、ポーラスアルミナの上面と細孔の側面にTiNをスパッタ製膜した試料(Fig. 3(c))を作製した²¹⁾。ポーラスアルミナは薄く細孔の向きがそろっているため、気化した水蒸気が逃げやすい。更に、中央に綿状のものをつめた発泡スチロールの上に乗せて水面に浮かべた(Fig. 3(d))。こうすることで、試料近傍にある水以外への熱伝導を低減した。これら2つの効果のため、この試料では入射太陽光の90%以上を水の蒸発に利用できることが分かった。効率が90%以上の太陽光蒸留は金属を用いては報告されているが、全てセラミックで実証したのは筆者らが初めてである。今回開発した試料を使った効率の高い水の蒸発は、海水等から蒸留水を得ること等に応用できる。材料費は安く設置も安易なため、途上国や離島、災害時での利用が想定される。

TiNナノ粒子によって得られる太陽熱は、水の加熱や蒸発以外にも利用できる。その一例が、一酸化炭素の酸化である。この反応を実験室で行う場合、プラチナ担持

のシリカを200℃以上に加熱したところに一酸化炭素と酸素を流す。一方、Anjaneyuluらが行った実験では、プラチナを担持させたTiNナノ粒子を合成し、集光した疑似太陽光のみでその試料を加熱した。比較用に用意した無垢のTiNナノ粒子とプラチナ担持のシリカでは、一酸化炭素の酸化はほとんど確認できなかったが、プラチナ担持のTiNナノ粒子では明瞭な反応が確認できた(Fig. 3(e))²²⁾。TiNナノ粒子を用いた太陽熱は、他の熱化学反応でも有効に働くと考えられる。

4.2 窒化チタン以外の材料

TiN以外に光熱変換に用いられた材料として炭化タantal(TaC)がある。TaCは高い太陽光吸収性能を持つことが第一原理計算から予想された材料で、Anjaneyuluらの実験ではコバルトを担持させたTaCを合成し、メタンのドライリフォーミングにおける光援用効果を確認した²³⁾。その他には、Ti₃C₂²⁴⁻²⁷⁾などを含むMXeneと総称される二次元系の遷移金属炭化物において、高い光熱変換効率が報告されている。

5. まとめと展望

本稿では、TiNを中心に遷移金属窒化物と遷移金属炭化物を使った光電変換と光熱変換の研究成果を概説した。報告例は限られるものの、これまで使われてきた金よりTiNの方が高い変換効率を示す結果がいくつか得られている。今後ナノ構造や界面を改善することで、更に効率が上がるだろう。同時に、特に光電変換において光励起電荷の寿命や界面の移動確率など変換過程のメカニズムがより明確になることで、変換原理の理解が進むだけでなく、効率向上の手がかりが得られる可能性がある。遷移金属窒化物と遷移金属炭化物を含む導電性セラミックスの光電変換・光熱変換の基礎研究が進み、いずれは何かしらの応用が拓けることを期待したい。

謝 辞

本稿で紹介した筆者らの成果の一部は、科研費(16H06364, 17H04801)、JST-CREST(JPMJCR13C3)、JFE21世紀財団、花王芸術・科学財団、新化学技術推進協会、国際科学技術財団、東電記念財団の助成を受けて行った。ここに謝意を示す。

参考文献

- 1) C. Clavero: *Nature Photon.* **8** (2014) 95.
- 2) M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander: *Nature Nanotechnol.* **10** (2015) 25.
- 3) T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida: *Chem. Sci.* **8** (2017) 3325.
- 4) P. R. West, S. Ishii, G. V. Naik, N. K. Emami, V. M. Shalae, and A. Boltasseva: *Laser Photonics Rev.* **4** (2010) 795.
- 5) G. V. Naik, V. M. Shalae, and A. Boltasseva: *Adv. Mater.* **25** (2013) 3264.
- 6) S. Ishii, S. L. Shinde, and T. Nagao: *Adv. Opt. Mater.* **7** (2019) 1800603.

- 7) M. Kumar, N. Umezawa, S. Ishii, and T. Nagao: *ACS Photonics* **3** (2016) 43.
- 8) S. Ishii, S. L. Shinde, W. Jevasuwan, N. Fukata, and T. Nagao: *ACS Photonics* **3** (2016) 1552.
- 9) S. L. Shinde, S. Ishii, and T. Nagao: *ACS Appl. Mater. Interfaces*, DOI: 10.1021/acsami.9b01372 (2019).
- 10) S. L. Shinde, S. Ishii, T. D. Dao, R. P. Sugavaneshwar, T. Takei, K. K. Nanda, and T. Nagao: *ACS Appl. Mater. Interfaces* **10** (2018) 2460.
- 11) C. Li, W. Yang, L. Liu, W. Sun, and Q. Li: *RSC Adv.* **6** (2016) 72659.
- 12) A. Naldoni, U. Guler, Z. Wang, M. Marelli, F. Malara, X. Meng, L. V. Besteiro, A. O. Govorov, A. V. Kildishev, A. Boltasseva, and V. M. Shalaev: *Adv. Opt. Mater.* **5** (2017) 1601031.
- 13) B. Yoo, K.-J. Kim, Y. H. Kim, K. Kim, M. J. Ko, W. M. Kim, and N.-G. Park: *J. Mater. Chem.* **21** (2011) 3077.
- 14) H. Fakhouri, F. Arefi-Khonsari, A. K. Jaiswal, and J. Pulpytel: *Appl. Catal. A* **492** (2015) 83.
- 15) G. S. Shanker, G. B. Markad, M. Jagadeeswararao, U. Bansode, and A. Nag: *ACS Energy Lett.* **2** (2017) 2251.
- 16) C.-T. Li, S.-R. Li, L.-Y. Chang, C.-P. Lee, P.-Y. Chen, S.-S. Sun, J.-J. Lin, R. Vittal, and K.-C. Ho: *J. Mater. Chem. A* **3** (2015) 4695.
- 17) 石井 智, 長尾 忠明: 応用物理学会春季学術講演会 (2018) 18a-A402-8.
- 18) S. Ishii, S. L. Shinde, and T. Nagao: *2018 20th International Conference on Transparent Optical Networks (ICTON)* (2018) 1.
- 19) S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, and T. Nagao: *J. Phys. Chem. C* **120** (2016) 2343.
- 20) M. Kaur, S. Ishii, S. L. Shinde, and T. Nagao: *ACS Sustain. Chem. Eng.* **5** (2017) 8523.
- 21) M. Kaur, S. Ishii, S. L. Shinde, and T. Nagao: *Adv. Sustainable Syst.* **3** (2019) 1800112.
- 22) O. Anjaneyulu, S. Ishii, T. Imai, T. Tanabe, S. Ueda, T. Nagao, and H. Abe: *RSC Adv.* **6** (2016) 110566.
- 23) O. Anjaneyulu, K. Takeda, S. Ishii, S. Ueda, T. Nagao, P. Xiaobo, T. Fujita, M. Miyauchi, and H. Abe: *Mater. Chem. Front.* **2** (2018) 580.
- 24) J. Xuan, Z. Wang, Y. Chen, D. Liang, L. Cheng, X. Yang, Z. Liu, R. Ma, T. Sasaki, and F. Geng: *Angew. Chem. Int. Ed.* **55** (2016) 14569.
- 25) H. Lin, X. Wang, L. Yu, Y. Chen, and J. Shi: *Nano Lett.* **17** (2017) 384.
- 26) R. Li, L. Zhang, L. Shi, and P. Wang: *ACS Nano* **11** (2017) 3752–3759.
- 27) C. Dai, H. Lin, G. Xu, Z. Liu, R. Wu, and Y. Chen: *Chem. Mater.* **29** (2017) 8637.