



Title	プラズモニクスで遷移金属窒化物を使う
Author(s)	石井, 智; 長尾, 忠昭
Citation	プラズモニック化学研究会ニュースレター, 2, 2-4
Issue Date	2017-11-03
Doc URL	https://hdl.handle.net/2115/72157
Type	journal article
File Information	lasmonic chem. newsletter2017-2_2-4.pdf



プラズモニクスで遷移金属窒化物を使う

石井智、長尾忠昭

国立研究開発法人物質・材料研究機構

国際ナノアーキテクトゥクス研究拠点

プラズモニクスや光メタマテリアルの研究では、金属材料が使われる。その理由は、表面プラズモンを励起するためには負の誘電率を持つ材料が必要だからである。逆の見方をすると、誘電率が負であれば必ずしも金属でなくても表面プラズモンを励起することができる。一例を挙げると、ドーパ量の多い GaAs 等の III-V 族半導体、シリコンカーバイド等のフォノン共鳴を示す材料、グラフェン等の二次元材料などであり、これらの材料が負の誘電率を示すのは中赤外である。ITO 等の透明導電性酸化物(TCO)はより短い近赤外で負の誘電率を持つが、可視光で負の誘電率を持つという報告を著者は知らない。これら赤外で負の誘電率を示す材料は複数ある中で、窒化チタン(TiN)や窒化ジルコニウムなどの遷移金属窒化物は可視域から負の誘電率をもつ材料である。

遷移金属窒化物は窒化物半導体とは異なりバンド構造が金属的で、金属に匹敵する高いキャリア濃度を持つ。そのため、可視域にプラズマ周波数がきて表面プラズモンが励起できる。遷移金属窒化物のうち、TiN は切削工具のコーティングや電子デバイスなど工業的に使われている材料である。化学的に安定で、貴金属と比較すれば価格は二桁近くかそれ以上安価である。加えて、高温になると大気中では酸化されるものの、融点や（表面マイグレーションによる）ダメージ閾値が貴金属より高いこともこの材料の魅力である。

遷移金属窒化物のプラズモンの研究は、始めは電子線を用いた電子エネルギー損失分光法によって進んできた¹。光を用いた遷移金属窒化物のプラズモンの研究も、90年代から報告されるようになってきた²⁻⁴。その後、2010年頃から米国 Purdue 大のグループが精力的に研究を開始し⁵⁻⁶、この数年で世界各国のグループがプラズモン材料として遷移金属窒化物を使うようになってきた。

さて、ここでは遷移金属窒化物の中で最もプラズモン応用の進んでいる TiN に注目し、TiN の複素誘電率を金のそれと比較してみよう。図 1 に TiN と金の複素誘電率を示す⁷。なお、TiN は不定比性をもつため、貴金属以上に作製条件によって複素誘電率が大きく異なることに留意されたい。図 1 から、確かに TiN の誘電率の実部は金と同様に可視域で負になっていて、虚部を比較すると TiN の方が金より大きい。このような実部と虚部の特性から、TiN は金よりも光

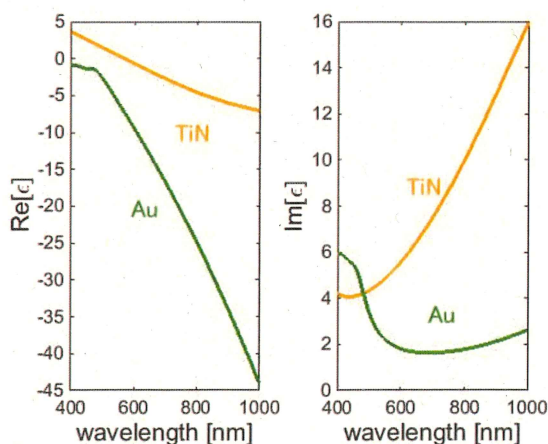


図 1 窒化チタン(TiN)と金(Au)の複素誘電率の実部と虚部⁷。

(プラズモン)を吸収しやすい。実際、TiN のナノ構造を用いて伝播型のプラズモンや局在型のプラズモンが測定されている^{2, 4, 6, 8}が、それらの性能を比較すると金で作製された同様の構造より劣る。

プラズモン材料としての TiN は、安くて耐熱性に優れているだけしか貴金属に勝る点はないのだろうか。異論はあるかもしれないが、筆者は必ずしもそうではないと考える⁹。プラズモン共鳴を発光や散乱などの放射過程の増大に利用するのではなく、ホットキャリア励起やキャリアの緩和によって起こる局所加熱などの非放射過程に利用する場合、光吸収は逆に利点となりえるからだ。より正確には、光吸収は多過ぎてもホットキャリア励起の効率を下げてしまい、遷移金属窒化物は適度に光を吸収するためにこれらの応用に適していると考えている¹⁰。ホットキャリアエンジニアリングは数十年前から行われてきたが、プラズモニクスにおいて金属の光吸収が問題視されるようになってきた 2000 年後半から、プラズモン共鳴を取り入れたホットキャリアエンジニアリングが盛んになってきた。

遷移金属窒化物を使ったホットキャリアエンジニアリングは、遷移金属窒化物を使ったプラズモン励起や電場増強などの研究と比較してまだ取り組んでいる研究者が少ない。その中で、筆者らは主に TiN を使った種々のホットキャリアエンジニアリングを進めてきた(図 2 参照)。TiN からのホットキャリアを使用した研究では、2016 年に TiN 薄膜からホットエレクトロン励起による光誘起電流の観測を行い⁷、TiN ナノ粒子を用いることで光触媒として働く窒化炭素($g\text{-C}_3\text{N}_4$)の光電気化学反応を促進することを示した¹¹。TiN の光熱変換による局所加熱の応用では、TiN ナノ粒子が高効率な太陽光吸収材料であることを計算と実験で示した¹⁰。また TiN ナノ粒子を使うことで、太陽光に応答する形状記憶ポリマーの開発¹²や電気炉加熱を一切行わない太陽熱による触媒反応(一酸化炭素の酸化)¹³などを実証してきた。

TiN を含め遷移金属窒化物を用いたホットキャリアエンジニアリングは貴金属を使った研究より相当遅れている。基礎と応用を行いながら、遷移金属窒化物のホットキャリアエンジニアリングを発展させていきたいと考えている。

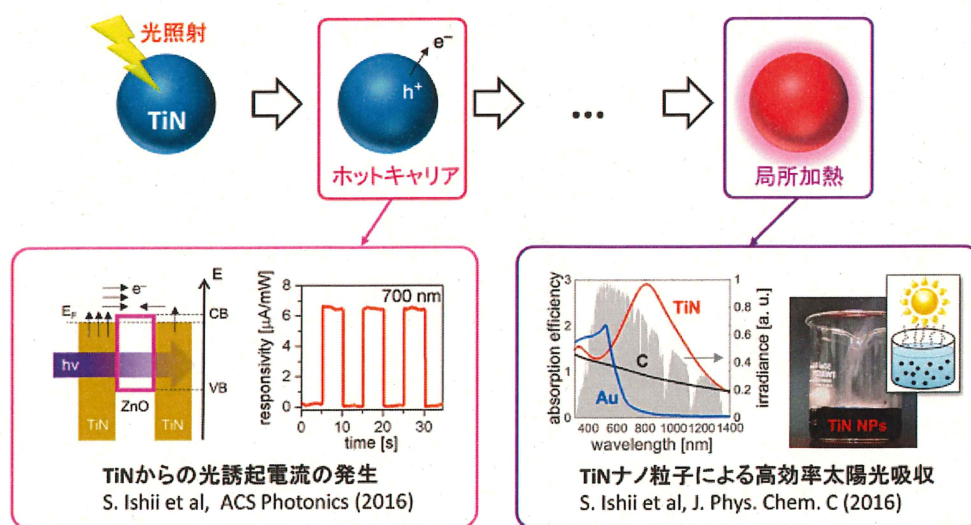


図 2 TiN を使ったホットキャリアエンジニアリングの一例。

参考文献

1. Pflüger, J.; Fink, J.; Weber, W.; Bohnen, K. P.; Crecelius, G., Dielectric properties of TiC_x , TiN_x , VC_x , and VN_x from 1.5 to 40 eV determined by electron-energy-loss spectroscopy. *Phys. Rev. B* **1984**, *30* (3), 1155-1163.
2. Steinmüller-Nethl, D.; Kovacs, R.; Gornik, E.; Rödhammer, P., Excitation of surface plasmons on titanium nitride films: determination of the dielectric function. *Thin Solid Films* **1994**, *237* (1), 277-281.
3. Hibbins, A. P.; Sambles, J. R.; Lawrence, C. R., Surface plasmon-polariton study of the optical dielectric function of titanium nitride. *J. Mod. Opt.* **1998**, *45* (10), 2051-2062.
4. Cortie, M. B.; Giddings, J.; Dowd, A., Optical properties and plasmon resonances of titanium nitride nanostructures. *Nanotechnology* **2010**, *21* (11), 115201.
5. Naik, G. V.; Kim, J.; Boltasseva, A., Oxides and nitrides as alternative plasmonic materials in the optical range. *Opt. Mater. Express* **2011**, *1* (6), 1090-1099.
6. Naik, G. V.; Schroeder, J. L.; Ni, X.; Kildishev, A. V.; Sands, T. D.; Boltasseva, A., Titanium nitride as a plasmonic material for visible and near-infrared wavelengths. *Opt. Mater. Express* **2012**, *2* (4), 478-489.
7. Ishii, S.; Shinde, S. L.; Jevasuwan, W.; Fukata, N.; Nagao, T., Hot Electron Excitation from Titanium Nitride Using Visible Light. *ACS Photonics* **2016**, *3* (9), 1552-1557.
8. Kamakura, R.; Murai, S.; Ishii, S.; Nagao, T.; Fujita, K.; Tanaka, K., Plasmonic-Photonic Hybrid Modes Excited on a Titanium Nitride Nanoparticle Array in the Visible Region. *ACS Photonics* **2017**, *4* (4), 815-822.
9. 石井智; 長尾忠昭, 窒化チタンを用いた光励起ホットキャリアエンジニアリング. *応用物理* **2017**, *86*, 300-304.
10. Ishii, S.; Sugavaneshwar, R. P.; Chen, K.; Dao, T. D.; Nagao, T., Solar water heating and vaporization with silicon nanoparticles at mie resonances. *Opt. Mater. Express* **2016**, *6* (2), 640-648.
11. Shinde, S. L.; Ishii, S.; Nagao, T., Enhancement of Broadband Solar Light Absorption and Photocurrent Increase of C_3N_4 Nanoparticles Combined with TiN and Carbon Nanoparticles. In *応用物理学学会秋季学術講演会*, 2016.
12. Ishii, S.; Uto, K.; Niiyama, E.; Ebara, M.; Nagao, T., Hybridizing Poly (ϵ -caprolactone) and Plasmonic Titanium Nitride Nanoparticles for Broadband Photoresponsive Shape Memory Films. *ACS Appl. Mater. Interfaces* **2016**, *8* (8), 5634-5640.
13. Anjaneyulu, O.; Ishii, S.; Imai, T.; Tanabe, T.; Ueda, S.; Nagao, T.; Abe, H., Plasmon-mediated photothermal conversion by TiN nanocubes toward CO oxidation under solar light illumination. *RSC Adv.* **2016**, *6* (112), 110566-110570.