

ナノ材料の基礎と応用

3.遷移金属窒化物の光励起ホットキャリアを用いた応用

石井智*

Fundamentals and Applications of Nanomaterials

III: Applications of Optically Excited Hot Carriers in Transition Metal Nitrides

by

Satoshi ISHII

Key words: Transition metal nitride, Hot carrier, Photo-excitation, Optical measurement

1 緒 言

金属に可視光を照射すると、金属表面での反射や散乱ばかりを考慮しがちである。しかし、金属は可視光に対しては完全導体ではないため、わずかに金属中にしみ込み、そのため金属に吸収される。吸収される過程で励起されるのが、光励起電荷あるいはホットキャリアと呼ばれる非平衡状態にある電子やホールである。金属にはバンドギャップがないため、光子エネルギーの小さな光でも光励起電荷を励起できることが、半導体への光照射で生成するエキシトンと異なる。金属中で発生した励起電荷は、金属を半導体に担持させることで取り出すことができる。このような場合、金属の形状がナノ粒子を含むナノ構造であると光の吸収効率が上がり、光励起電荷の生成効率が上がる。その理由は、ナノ構造とすることで表面プラズモン共鳴を励起して光吸収効率が上がるからである¹⁾³⁾。光励起電荷の生成と電荷分離において表面プラズモンが重要な働きをするために、金属-半導体界面での電荷分離をプラズモン誘起電荷分離⁴⁾と呼ばれる。

照射する光子エネルギーが金属-半導体界面の界面障壁より大きければ、金属で生成した光励起電荷は界面障壁を超えて半導体側で取り出すことができる。界面障壁は半導体のバンドギャップより小さい場合が多い。そのため、波長が長く半導体には吸収されない光であっても金属-半導体界面で励起電荷を生成・分離できる。そのため、金属ナノ構造を半導体表面に形成することで、例えば紫外光にしか活性のない光触媒半導体の活性を可視光まで延ばすことができる。同様に、太陽電池や光検出器の長波長化にも金属-半導体の構造は検討されてきた。

さて、ここまで金属名を挙げてこなかったが、従来の研究で頻繁に使われてきたのは金や銀である。その理由は、金や銀は表面プラズモンを強く励起できる材料として知られているからである。他方、表面プラズモンは金属でなくてもキャリア濃度が高ければ励起できることが知られている。その一例が、窒化チタン(TiN)や窒化ジルコニウム(ZrN)、窒化ハフニウム等の遷移金属窒化物である。遷移金属窒化物は金属と同等のキャリア濃度($10^{22}\sim 10^{23}\text{ cm}^{-3}$)を持ち、バンドギャップのない金属的な

バンド構造を持つ。そのため、金や銀と同様に可視光照射でプラズモン共鳴を励起することができる。貴金属の光励起電荷を取り出して応用する研究の歴史は前世紀まで遡り、2010年前後から国内外で盛んに研究されるようになった。それに対して、遷移金属窒化物の光励起電荷の研究は2016年以降とより最近になって行われるようになってきた(図1参照)⁵⁾⁷⁾。初期の研究は文献⁸⁾⁹⁾などのレビューや解説にまとめられているため、ここでは主にそれら以降の成果について、代表的なものを紹介する。

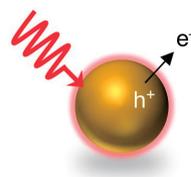


図1 遷移金属窒化物ナノ構造への光照射により光励起電荷が生成する模式図。

2 窒化ジルコニウムの光励起ホット電子とホットホールの直接観測

遷移金属窒化物の光励起電荷が実際に発生した証拠は、素子の光誘起電流の観測⁶⁾、色素の退色⁷⁾、光触媒反応の促進⁵⁾、等間接的な方法で観測されることが多かった。また、これまで観測されてきたのは光励起電荷の中でもホット電子に限られてきた。これは、酸化チタンや酸化亜鉛などのn型半導体の方がp型半導体より一般的で、n型半導体を使った実験が多くなされてきたことが理由と考える。遷移金属窒化物からホット電子とホットホールが両方生成されることを直接観測するため、ここではケルビンプローブ顕微鏡(KPFM)を用いた研究を紹介する¹⁰⁾。KPFMは材料表面の表面電位をナノスケールでマッピングするためにしばしば用いられる。装置構成は基本的に原子間力顕微鏡と同じで、表面電位観測のために金属コートされたプローブを用いる。KPFMでの測定途中に試料に光照射して光励起電荷が生成すると、表面電位が変化する。また表面電位の符号から、光励起電荷がホット電子かホットホールか区別できる。このようにKPFMと光照射を組み合わせた独自の装置は、光励起電荷の研究だけでなく、表面プラズモンとエキシトンが結合した状態での

+ 原稿受理 令和5年12月11日 Received Dec. 11, 2023 ©2024 The Society of Materials Science, Japan

* 物質・材料研究機構ナノアーキテクトニクス材料研究センター 〒305-0044 つくば市並木, Research Center for Materials Nanoarchitectonics, National Institute for Materials Science, Namiki, Tsukuba, 305-0044

電荷移動¹¹⁾や、光触媒への光照射による電荷移動¹²⁾をナノスケールで可視化するために極めて有用な手法である。

実験では、ZrN のナノディスク構造が、ニオブドープ酸化チタン(Nb:TiO₂)基板とクロムドープ酸化チタン(Cr:TiO₂)基板の上に形成されたものを用いた。ZrN は遷移金属窒化物の一つで、窒化チタンより光学的損失が小さくより金属である特徴を持つ。また、Nb:TiO₂ は n 型、Cr:TiO₂ は p 型の半導体である。始めに膜厚 50 nm の ZrN 薄膜をスパッタ成膜し、その後ポリスチレンで出来た直径 500 nm の球体をマスクとして用いて ZrN 薄膜をドライエッチングした。その結果、隣接間距離 500 nm の六方最密充填で配列した ZrN のナノディスク構造を得た。ナノディスクの直径は Nb:TiO₂ 上のものが 370 nm、Cr:TiO₂ 上のものが 410 nm であった。作製した試料の SEM 画像を図 2 に示す。

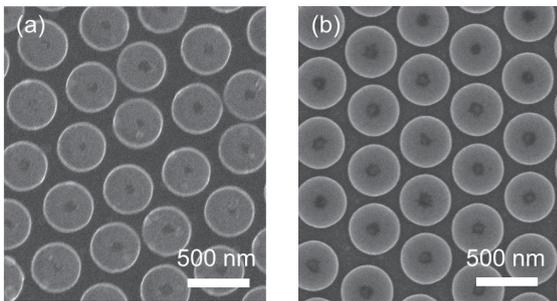


図 2 (a)Nb:TiO₂ 基板上と (b)Cr:TiO₂ 基板上の ZrN ナノディスクの SEM 画像。文献 10 より引用。

続いて、KPFM 測定時に可視の波長可変レーザー(480-660 nm)を照射することで、各波長での光照射による表面電位変化を観測した(図 3)。その結果、ZrN/Nb:TiO₂ は負の電位変化が観測された。他方、ZrN/Cr:TiO₂ は正の電位変化を示した。これらの結果は、ZrN/Nb:TiO₂ ではホットエレクトロンが、ZrN/Cr:TiO₂ ではホットホールが、それぞれ表面電位変化に寄与したと考えることで理解できる。

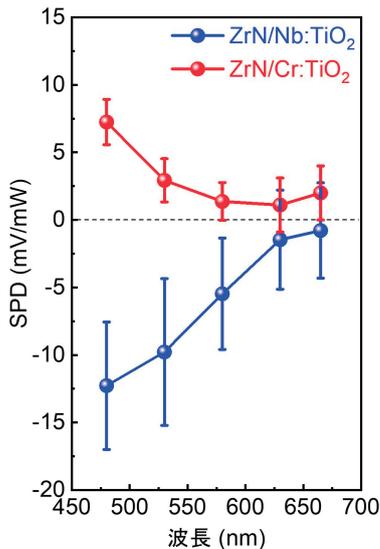


図 3 Nb:TiO₂ 基板上と Cr:TiO₂ 基板上の ZrN ナノディスクの光誘起表面電位差 (SPD) の波長依存性。文献 10 より引用。

波長依存性に関しては、2 つの試料とも照射波長が長くなるに従って表面電位変化は小さくなるが、波長依存性には違いがある。これらの波長依存性を理解するために、別途 ZrN 薄膜を Nb:TiO₂ と Cr:TiO₂ に成膜した試料を用意し、ZrN-Nb:TiO₂ 間と ZrN-Cr:TiO₂ 間でそれぞれ I-V 測定を行った。その結果、ZrN と Nb:TiO₂ の界面はオーミック接合であった。ZrN/Nb:TiO₂ の光吸収率の波長依存性とと比較から、ZrN/Nb:TiO₂ の表面電位変化の波長依存性は、ZrN/Nb:TiO₂ の光吸収率の波長依存性に起因していることが分かる。ZrN と Cr:TiO₂ の界面は p 型のショット障壁が形成されていて、それを踏まえると、ZrN/Nb:TiO₂ の表面電位変化の波長依存性は、補正したファウラーの式(modified Fowler's law)で概ね再現できる。

このように KPFM を用いた測定により、ZrN からホットエレクトロンとホットホールを取り出せることが明らかになった。

3 遷移金属窒化物の光励起電荷を用いた近赤外での光検出

遷移金属窒化物のホットキャリアを用いて光触媒や光起電力用途の半導体の感度波長を長波長化する研究では、既にいくつか紹介したように波長域は紫外や可視である場合がほとんどであった。しかし、長波長化は近赤外でも可能である。例えば、金とシリコン(Si)のショットキー障壁を形成することで Si の吸収端である 1100 nm より長波長の光も検出できることは以前から知られている。遷移金属窒化物でも Si のようにバンドギャップが 1 eV 程度かそれ以下の半導体と界面を形成することでバンド障壁が 1 eV 未満となり、遷移金属窒化物の光励起電荷を用いた近赤外感度の長波長化ができる。例えば、文献¹³⁾では p 型 Si 基板上に TiN 薄膜を製膜することで、1600 nm まで光誘起電流が観測されることを示した。興味深い点は、TiN 成膜時に TiO_{2-x} 層が Si と TiN の間に形成され、TiO_{2-x} 層がホットホールのトラップ層として働き、光誘起電流の感度を高めている点である。TiO_{2-x} 層は TiN 成膜時の初期にチャンバー内の残留酸素によって自然に形成されるもので、TiO_{2-x} 層がトラップ層として働くことは好都合である。

Si を用いた場合より長波長の光検出を目指す場合、シリコンをゲルマニウム(Ge)に置き換えることで実現できる¹⁴⁾。膜厚 30 nm の TiN 薄膜と膜厚 30 nm の Ge 薄膜から成る光検出器をスパッタ成膜で作製し、波長可変レーザーで分光感度を測定したところ、少なくとも 2600 nm まで光誘起電流が発生することを確認した(図 4)。また、TiN と Ge の積層順を逆にした試料も作製し、光誘起電流の符号が反転することから、TiN と Ge から成る光検出器ではホットエレクトロンが主要キャリアであることを明らかにした。より最近では、TiN 薄膜とゲルマニウム錫(GeSn)薄膜¹⁵⁾、TiN 薄膜と Ge 薄膜¹⁶⁾、を PET 基板上に製膜することでフレキシブルな光検出器も実証されている。これらの実証例が示すように、遷移金属窒化物とバンドギャップの小さな半導体とのヘテロ構造を作製することで、近赤外でもバンドギャップ以下の光検出が可能であり、今後の研究により高感度化が進むことが期待される。

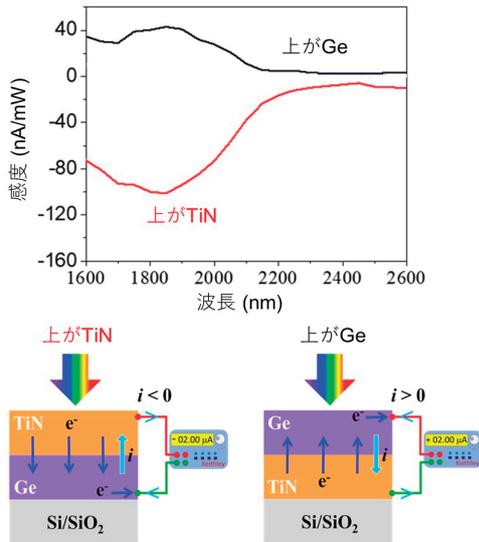


図4 TiN薄膜とGe薄膜とのヘテロ構造から成る光検出器の分光感度。下図に示す概念図のようにTiN薄膜がGe薄膜に対して上の構造と下の構造を作製し、評価した。文献14より引用。

4 窒化ジルコニウムでのプラズモエレクトリック効果の観測

これまでは半導体上にある遷移金属窒化物のナノ構造における光励起電荷の生成と電荷分離およびその応用について紹介してきた。さて、グランドされた金属ナノ構造に光を照射した場合、どのような電荷分布になるだろうか。興味深いことに、金属ナノ構造がプラズモン共鳴を示すとき、共鳴波長より短波長を照射すると電荷がグランド側から金属ナノ構造の方にシフトし、負の起電力(プラズモエレクトリック起電力)を発生させる。逆に共鳴波長より長波長の光照射の場合、電荷が金属ナノ構造からグランド側にシフトするため、正の起電力が発生する。そして、照射波長がプラズモン共鳴波長に一致するときは電荷シフトが起こらないため、起電力は発生しない。このようなプラズモン共鳴波長の短波長側と長波長側で異符号の起電力が発生する要因は、熱力学的平衡を保つために起きる現象で、プラズモエレクトリック効果として知られる^{17), 18)}。2014年に金のナノ構造で観測されて以降¹⁷⁾、金だけでなく銀でのナノ構造でもプラズモエレクトリック効果が観測された^{19), 20)}。しかし、貴金属以外でプラズモエレクトリック効果を観測した先行研究はなかった。そこでプラズモエレクトリック効果が貴金属以外でも起こるかを検証するために、遷移金属窒化物ナノ構造でプラズモエレクトリック効果の観測を試みた²¹⁾。実験では、ITOガラス上にZrNナノディスクをスパッタ成膜と電子線リソグラフィとドライエッチングを行うことで作製した。図5に示すSEM画像より、ディスクの半径は128 nm、周期は500 nmである。

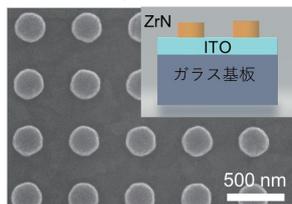


図5 ITOガラス基板上に作製したZrNナノディスク構造。文献21より引用。

反射率の測定から試料の表面プラズモン共鳴波長を調べたところ、図6(a)より815 nmであることが分かる。プラズモエレクトリック効果の観測では、先に紹介した研究に用いたKPFMと波長可変レーザーを用いた。ITOガラス基板をグランドし、各波長の照射前後の表面電位を測定し、その差を表面電位差とした。ZrNナノディスクの測定に先立ち、別途作製した金ナノディスクの測定を行い、先行研究と同様にプラズモン共鳴波長の短波長側と長波長側で符号の異なる起電力が得られることを確認し、本測定系の有用性を確認した。図6(b)にZrNナノディスクの表面電位の波長依存性を示す。プラズモン共鳴波長とほぼ一致する波長810 nmより短波長側では負の起電力、長波長側では正の起電力が得られた。この結果より、ZrNでもプラズモエレクトリック効果が確認された。本成果は貴金属以外でプラズモエレクトリック効果が確認された最初の実証例であり、他の遷移金属窒化物だけでなく遷移金属窒化物以外の導電性材用でもプラズモエレクトリック効果が観測できることを示唆する。

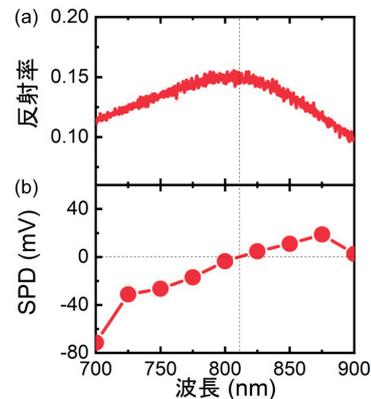


図6 ZrNナノディスク構造の(a)反射率と(b)光照射前後の表面電位差(SPD)。文献21より引用。

5 結言

本稿では、遷移金属窒化物の光励起電荷を用いた最近の研究として、KPFMを用いたホットエレクトロンとホットホールの直接観測、光励起電荷の近赤外域での観測と応用、プラズモエレクトリック効果の観測、について紹介した。遷移金属窒化物の光励起電荷の研究初期から指摘されていたように、これまで貴金属でしか実証されていなかったことが遷移金属窒化物でも実証でき、場合によっては遷移金属窒化物より効率や性能が高いことが示されている。今後この分野が発展するためには、現象の基礎的な理解が欠かせない。例えば遷移金属窒化物の光励起電荷の寿命や生成²²⁾に関する理解は、光励起電荷の応用において極めて重要である。また、遷移金属窒化物の光触媒応用においては、光励起電荷の寄与に加えて光熱変換による加熱との相乗効果^{23), 24)}も示唆されていて、これらの相乗効果を最大化することが反応促進の向上に大きく寄与することが示唆される。本項では紹介しなかったが、貴金属の代替材料として遷移金属炭化物や導電性酸化物やMXeneの研究^{9), 25)}も進んでおり、光励起電荷の研究において材料研究が今度ますます重要になっていくだろう。

本稿で紹介したKPFMを用いた成果は、当時は学生だったMin-Wen Yu博士の貢献が大きい。またデバイス測

定と微細加工はそれぞれ主にサティシュ・シンデ博士と大木知子氏が行った。ここに改めて感謝したい。研究の一部は科研費 17H04801、JFE21 世紀財団の研究助成、花王芸術・科学財団の研究助成の支援を受けて行った。

参考文献

- C. Clavero, "Plasmon-induced hot-electron generation at nanoparticle/metal-oxide interfaces for photovoltaic and photocatalytic devices," *Nature Photonics* Vol. 8, pp. 95-103 (2014).
- M. L. Brongersma, N. J. Halas, and P. Nordlander, "Plasmon-induced hot carrier science and technology," *Nature Nanotechnology* Vol. 10, pp. 25-34 (2015).
- S. Linic, U. Aslam, C. Boerigter, and M. Morabito, "Photochemical transformations on plasmonic metal nanoparticles," *Nature Materials* Vol. 14, pp. 567-576 (2015).
- T. Tatsuma, H. Nishi, and T. Ishida, "Plasmon-induced charge separation: chemistry and wide applications," *Chemical Science* Vol. 8, pp. 3325-3337 (2017).
- A. Naldoni, F. Riboni, U. Guler, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, and A. V. Kildishev, "Solar-powered plasmon-enhanced heterogeneous catalysis," *Nanophotonics* Vol. 5, pp. 112-133 (2016).
- S. Ishii, R. P. Sugavaneshwar, and T. Nagao, "Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers," *The Journal of Physical Chemistry C* Vol. 120, pp. 2343-2348 (2016).
- C. Li, W. Yang, L. Liu, W. Sun, and Q. Li, "In situ growth of TiO₂ on TiN nanoparticles for non-noble-metal plasmonic photocatalysis," *RSC Advances* Vol. 6, pp. 72659-72669 (2016).
- S. Ishii and T. Nagao, "Optically excited hot carrier engineering using titanium nitride," *Oyo Butsuri* Vol. 86, pp. 300-304 (2017).
- S. Ishii, S. L. Shinde, and T. Nagao, "Nonmetallic Materials for Plasmonic Hot Carrier Excitation," *Advanced Optical Materials* Vol. 7, p. 1800603 (2019).
- M.-W. Yu, S. Ishii, S. L. Shinde, N. K. Tanjaya, K.-P. Chen, and T. Nagao, "Direct Observation of Photoinduced Charge Separation at Transition-Metal Nitride–Semiconductor Interfaces," *ACS Applied Materials & Interfaces* Vol. 12, pp. 56562-56567 (2020).
- M.-W. Yu, S. Ishii, S. Li, J.-R. Ku, J.-H. Yang, K.-L. Su, T. Taniguchi, T. Nagao, and K.-P. Chen, "Quantifying photoinduced carriers transport in exciton–polariton coupling of MoS₂ monolayers," *npj 2D Materials and Applications* Vol. 5, p. 47 (2021).
- S. Shoji, X. Peng, A. Yamaguchi, R. Watanabe, C. Fukuhara, Y. Cho, T. Yamamoto, S. Matsumura, M.-W. Yu, S. Ishii, T. Fujita, H. Abe, and M. Miyauchi, "Photocatalytic uphill conversion of natural gas beyond the limitation of thermal reaction systems," *Nature Catalysis* Vol. 3, pp. 148-153 (2020).
- N. A. Günsken, A. Lauri, Y. Li, T. Matsui, B. Doiron, R. Bower, A. Regoutz, A. Mihai, P. K. Petrov, R. F. Oulton, L. F. Cohen, and S. A. Maier, "TiO_{2-x}-Enhanced IR Hot Carrier Based Photodetection in Metal Thin Film–Si Junctions," *ACS Photonics* Vol. 6, pp. 953-960 (2019).
- S. L. Shinde, S. Ishii, and T. Nagao, "Sub-Band Gap Photodetection from the Titanium Nitride/Germanium Heterostructure," *ACS Applied Materials & Interfaces* Vol. 11, pp. 21965-21972 (2019).
- S. An, Y. Liao, and M. Kim, "Flexible Titanium Nitride/Germanium-Tin Photodetectors Based on Sub-Bandgap Absorption," *ACS Applied Materials & Interfaces* Vol. 13, pp. 61396-61403 (2021).
- Y. J. Kim, S. An, Y. Liao, P.-R. Huang, B. Son, C. S. Tan, G.-E. Chang, and M. Kim, "Flexible TiN/Ge photodetectors with enhanced responsivity via localized surface plasmon resonance and strain modulation," *Journal of Materials Chemistry C* Vol. 11, pp. 4520-4525 (2023).
- M. T. Sheldon, J. v. d. Groep, A. M. Brown, A. Polman, and H. A. Atwater, "Plasmonic potentials in metal nanostructures," *Science* Vol. 346, pp. 828-831 (2014).
- J. van de Groep, M. T. Sheldon, H. A. Atwater, and A. Polman, "Thermodynamic theory of the plasmonic effect," *Scientific Reports* Vol. 6, p. 23283 (2016).
- F. Zhao, W. Yang, T.-M. Shih, S. Feng, Y. Zhang, J. Li, J. Yan, and Z. Yang, "Plasmonic Potential Mapping of a Single Nanoparticle," *ACS Photonics* Vol. 5, pp. 3519-3525 (2018).
- J. Navarrete, C. Siefe, S. Alcantar, M. Belt, G. D. Stucky, and M. Moskovits, "Merely Measuring the UV–Visible Spectrum of Gold Nanoparticles Can Change Their Charge State," *Nano Letters* Vol. 18, pp. 669-674 (2018).
- S. Ishii, M.-W. Yu, K.-P. Chen, and T. Nagao, "Observation of Plasmonic Effect in Plasmonic Zirconium Nitride," *Advanced Materials Interfaces* Vol. 10, p. 2201751 (2023).
- A. Habib, F. Florio, and R. Sundararaman, "Hot carrier dynamics in plasmonic transition metal nitrides," *Journal of Optics* Vol. 20, p. 064001 (2018).
- S. Rej, L. Mascaretti, E. Y. Santiago, O. Tomanec, Š. Kment, Z. Wang, R. Zbořil, P. Fornasiero, A. O. Govorov, and A. Naldoni, "Determining Plasmonic Hot Electrons and Photothermal Effects during H₂ Evolution with TiN–Pt Nanohybrids," *ACS Catalysis* Vol. 10, pp. 5261-5271 (2020).
- L. Mascaretti, A. Schirato, P. Fornasiero, A. Boltasseva, V. M. Shalaev, A. Alabastri, and A. Naldoni, "Challenges and prospects of plasmonic metasurfaces for photothermal catalysis," *Nanophotonics* Vol. 11, pp. 3035-3056 (2022).
- H. Yuan, S. Yu, D. Jang, M. Kim, H. Hong, F. Marques Mota, and D. H. Kim, "Palladium nanoparticles decorated MXene for plasmon-enhanced photocatalysis," *Journal of Industrial and Engineering Chemistry* Vol. 108, pp. 501-507 (2022).