

平成30年6月18日現在

機関番号：82108

研究種目：若手研究(B)

研究期間：2015～2017

課題番号：15K17447

研究課題名(和文) ナノ表面での光吸収を利用した発熱と熱輻射の高効率化

研究課題名(英文) Improving photothermal heating and thermal radiation by surface nanostructures

研究代表者

石井 智 (Ishii, Satoshi)

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ニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号：80704725

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,200,000円

研究成果の概要(和文)：ナノ粒子を用いた光熱変換のテーマでは、窒化チタンナノ粒子は高い光熱変換効率を持つことを計算と実験から明らかにした。ナノ粒子は分散することで直接水と接するため、熱損失なく吸収した光を熱として水に伝達することができる。ナノ粒子の効率の高い光熱変換特性を生かして、太陽熱温水器や太陽光蒸留などの応用が考えられる。

ナノ表面による狭帯域な赤外線吸収と熱放射では、従来研究されてきた二次元や三次元の構造ではなく、一次元構造でも狭帯域で波長選択可能な熱放射が実現できることを実験で示した。一次元構造は誘電体多層膜と金属薄膜からなり、試料を加熱してタムモードを励起することで狭帯域熱放射が得られる。

研究成果の概要(英文)：Regarding the research on photothermal conversion with nanoparticles, we demonstrate that titanium nitride nanoparticles are efficient sunlight absorbers and solar heat generators. When titanium nitride nanoparticles are dispersed in water, the heating and evaporation rates increase significantly.

With regard to the work on infrared absorption and emission, we demonstrate that even one dimensional structure can achieve wavelength selective narrowband thermal emission. The excitation of Tamm surface plasmon is the key which can be excited at the metallic thin film and distributed Bragg reflector made of dielectrics.

研究分野：ナノ光学

キーワード：光熱変換 プラズモン共鳴 窒化チタン 熱放射 ナノ構造

1. 研究開始当初の背景

光の波長より小さい金属のナノ構造は、試料の光学特性に大きな影響を与える。例えば、金属のナノギャップはラマン散乱を数億倍に増強し、金属ナノ構造を周期的に配置することで負の屈折率や超解像度を持つレンズなどが得られる。このような分野は、ナノ光学の中でも特にプラズモニクスやメタマテリアルと呼ばれ、90年代後半から世界中で研究が加速している。

これまでの申請者の研究では、光をプラズモンとしてナノ空間に閉じ込めるために金属ナノ構造を用いてきた。他方、本応募課題では光エネルギーをプラズモンを介して高効率に吸収し変換させるために金属ナノ構造を利用する。対象とする構造はナノ粒子と2次元ナノ構造の2種類のナノ表面で、前者は水の高速蒸発に、後者は熱輻射の高効率制御に利用することを想定していた。

金属ナノ構造を用いた光の局所的吸収の研究には、2000年以降種々な形状のナノ粒子(J.M. Sterm, et al, 2008)や2次元構造(K. Chen, et al, 2012)が用いられてきた。しかし、従来の研究は専ら金などの貴金属に限られ、光吸収と発熱及び輻射を系統的に扱った研究は少なかった。

2. 研究の目的

本研究では、ナノ構造制御された金属表面を用いた高効率の光・熱変換材料の実現に向けた学理の探求とそれに伴う材料設計・開発を進め、太陽光及び高温熱源の有効利用に繋げることを目的とする。ナノ表面のうち、本研究では(1)ナノ粒子の表面と(2)ナノ平面を対象とする。

(1)ナノ粒子による光吸収では、水中に分散した金属セラミックスナノ粒子が太陽光を広範囲に吸収する条件を計算と実験で探る。そして、ナノ粒子の太陽光吸収によって発生する熱を利用した水の高速蒸発過程を明らかにする。

(2)ナノ平面による光吸収では、赤外光の完全吸収する2次元構造を作製し、これを熱放射の狭帯域化に利用する。本研究を通して、金属ナノ表面での光吸収を飛躍的に向上し、太陽光及び熱エネルギーの有効利用と低炭素社会の実現に貢献する。

3. 研究の方法

(1)ナノ粒子を用いた光熱変換

太陽光を全波長領域に対して広帯域に吸収して水の蒸発を行うナノ粒子の探索を進めた。具体的には、まず既に構築済みの複素数誘電率に対応可能なMie理論の解析コードを用いて、ナノ粒子の吸収効率を定量的に評価した。有望な材料については、熱プラズマ法によってナノ粒子を作製した。その後ナノ粒子を水に分散させたナノ流体を作り、光吸収特性、擬似太陽光照射による水蒸気発生速度や水温の変化を評価した。

(2)ナノ表面による狭帯域な赤外線吸収と熱放射

赤外光を波長選択型狭帯域なナノ平面を目指し、数値計算と試料作製及び光学測定をした。まず、時間差分法によって、ナノ平面の構造設計による最適化を図った。

計算結果に基づき、2次元パターンを有する構造は、ナノ球リソグラフィを主体とする方法によりナノ平面の作製を行った。本手法は、コロイド法を用いてポリスチレン球(PS球)を単層に並べ、ドライエッチングによりPS球のサイズをコントロールし、スパッタ成膜とPS球の剝離を組み合わせた独自のプロセスである。ナノ平面による赤外光吸収特性はFTIRによって評価した。また、試料の放射特性は、試料を真空チャンバー内で加熱し放射されるスペクトルを同じくFTIRで測定した。

申請時には予定していなかったが、研究を進める中で、2次元構造を全く含まない一次元構造でも波長選択可能で狭帯域な赤外線吸収および赤外線放射が可能になってきた。一次元構造は金属薄膜と誘電体多層膜からなり、金属薄膜と誘電体多層膜の間にタムモードと呼ばれる表面波を励起することで狂態的な吸収及び放射を実現した。試料作製にはスパッタ法を用い、吸収率と熱放射の測定は先述の同様の手法で行った。

4. 研究成果

(1)ナノ粒子を用いた光熱変換

図1に3種類のナノ粒子の吸収効率の計算結果を示す。強いプラズモン共鳴を起こすことで知られている金ナノ粒子よりも、黒いナノ粒子の代表格である炭素のナノ粒子よりも、窒化チタン(TiN)ナノ粒子のほうが広帯域で強い光吸収をすることが分かる。これは、TiNナノ粒子の広帯域なプラズモン共鳴に由来する。TiNは金属ではなくセラミックであるが、金属的なバンド構造を持ちキャリア濃度が高いため、金属ナノ粒子のようにプラズモン共鳴を示すのだ。

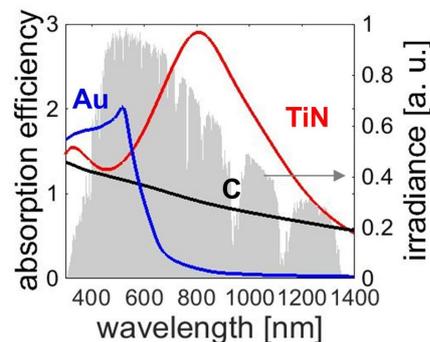


図1 TiN、金、炭素でできた半径65nmの球状ナノ粒子の吸収効率(左軸)と規格化した太陽光の分光強度(右軸)。

実験では、材料探索の結果有望であった窒化チタンナノ粒子と炭素ナノ粒子を比較し

た。実験に使ったTiNナノ粒子と炭素ナノ粒子の平均の大きさは、それぞれ50nmと40nmであった。

それぞれを水に分散し、擬似太陽光を照射した際の水の蒸発量と水温上昇の時間変化を図2に示す。水の蒸発量も水温上昇もナノ粒子が分散している方が純水より大きい。そして、その効率は同一濃度において炭素ナノ粒子よりもTiNナノ粒子のほうが大きい。従って、TiNナノ粒子は高効率に太陽光を光熱変換していることが分かる。ただし、2つのナノ粒子の光熱変換の差は粒子濃度が高くなると縮まる。本実験系でTiNナノ粒子の濃度を0.01vol%まで上げると、太陽光エネルギーの約9割が水の蒸発と加熱に使われ、TiNナノ粒子は高い光熱変換効率を持つことが分かる。ナノ粒子は分散することで直接水と接するため、熱損失なく吸収した光を熱として水に伝達することができる。ナノ粒子の効率の高い光熱変換特性を生かして、太陽熱温水器や太陽光蒸留などの応用が考えられる。

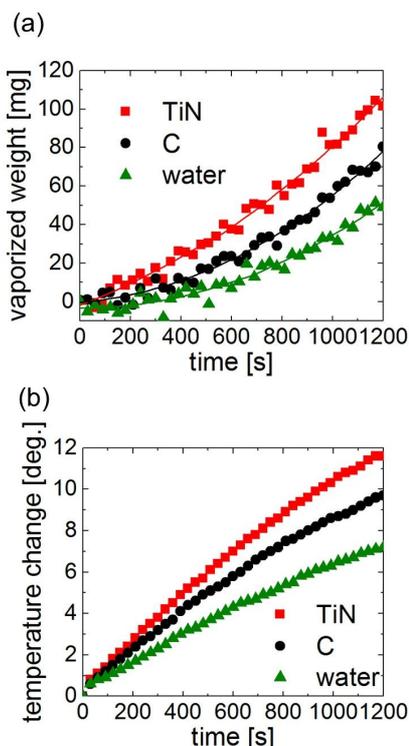


図2 純水、TiNナノ粒子分散水、炭素ナノ粒子分散水に強度80mW/cm²の擬似太陽光を照射した際の(a)水の蒸発量と(b)水温上昇の時間変化。

(2) ナノ表面による狭帯域な赤外線吸収と熱放射

本報告書では、1次元構造を用いて行った結果について概説する。スパッタ成膜により作製した試料の概念図と電子顕微鏡により観察した試料断面を図3示す。金属薄膜はタングステンを使い、誘電体多層膜はシリコンとシリカから成る。

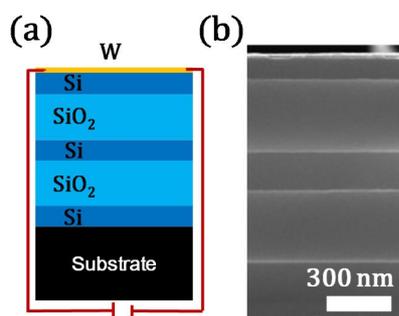


図3 狭帯域の赤外線吸収及び熱放射を示す一次元構造の(a)概念図と(b)電子顕微鏡画像。

作製した試料の熱放射を放射率で表したグラフを図4に示す。試料に電流を流して加熱することで、波長約2.5μmに狭帯域の熱放射が出現し、設計とおりの性能が得られたことが確認できた。本報告書には掲載していないが、本試料の吸収率を測定すると、波長約2.5μmにピークが現れた。これは、熱放射のピーク波長と一致していて、熱力学のキルヒホッフの法則が成り立っていることが確認された。

本構造は従来多数研究されてきた二次元や三次元の微細構造を含まないが、これまでの試料と同等の狭帯域を実現できた。一次元構造は成膜プロセスだけで作製できるため、大面積化が可能である。この利点を生かすことで、消費電力を抑えた赤外線ヒーターなどの開発につながることを期待される。

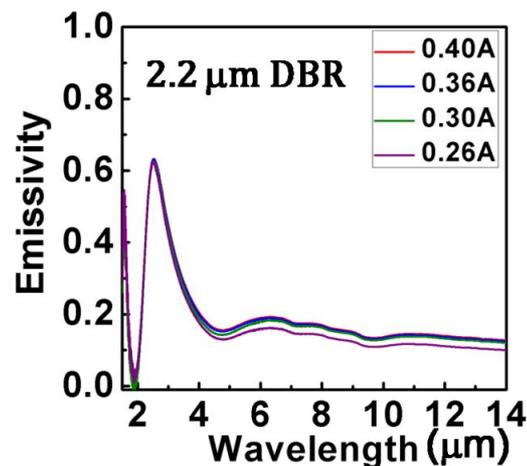


図4 作製した試料の放射率。試料を加熱するために、0.26Aから0.40Aまで電流を流している。作製した試料の誘電体多層膜(DBR)はバンドギャップの中心が波長2.2μmになるように設計。

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文](計10件)

1. Zih-Ying Yang, Satoshi Ishii, Takahiro Yokoyama, Thang Duy Dao, Mao-Guo Sun, Pavel S. Pankin, Ivan V.

- Timofeev, Tadaaki Nagao, Kuo-Ping Chen. Narrowband Wavelength Selective Thermal Emitters by Confined Tamm Plasmon Polaritons. ACS PHOTONICS, 4 [9] (2017) 2212-2219. 査読あり
DOI: 10.1021/acsp Photonics.7b00408
2. Satoshi Ishii, Kai Chen, Hideo Okuyama, Tadaaki Nagao. Resonant optical absorption and photothermal process in high refractive index germanium nanoparticles. ADVANCED OPTICAL MATERIALS 5 [5] (2017) 1600902. 査読あり
DOI: 10.1002/adom.201600902
 3. Mukesh Kumar, Naoto Umezawa, Satoshi Ishii, Tadaaki Nagao. Examining the Performance of Refractory Conductive Ceramics as Plasmonic Materials: A Theoretical Approach. ACS PHOTONICS 3 [1] (2016) 43. 査読あり
DOI: 10.1021/acsp Photonics.5b00409
 4. Satoshi Ishii, Ramu Pasupathi Sugavaneshwar, Tadaaki Nagao. Titanium Nitride Nanoparticles as Plasmonic Solar Heat Transducers. JOURNAL OF PHYSICAL CHEMISTRY C 120 [4] (2016) 2343. 査読あり
DOI: 10.1021/acs.jpcc.5b09604
 5. Satoshi Ishii, Satish Laxman Shinde, Wipakorn Jevasuwan, Naoki Fukata, Tadaaki Nagao. Hot electron excitation from titanium nitride using visible light. ACS PHOTONICS. 3 [9] (2016) 1552. 査読あり
DOI: 10.1021/acsp Photonics.6b00360
 6. Satoshi Ishii, Ramu Pasupathi Sugavaneshwar, Kai Chen, Thang Duy Dao, Tadaaki Nagao. Solar water heating and vaporization with silicon nanoparticles at mie resonances. OPTICAL MATERIALS EXPRESS. 6 [2] (2016) 640. 査読あり
DOI: 10.1364/OME.6.000640
 7. Zih-ying Yang, Satoshi Ishii, Takahiro Yokoyama, Thang Duy Dao, Mao-guo Sun, Tadaaki Nagao, Kuo-ping Chen. Tamm plasmon selective thermal emitters. OPTICS LETTERS. 41 [19] (2016) 4453. 査読あり
DOI: 10.1364/OL.41.004453

〔学会発表〕(計 15 件)

1. ISHII, Satoshi, SHINDE, Satish Laxman, RAMU PASUPATHI, Sugavaneshwar, NAGAO, Tadaaki. 窒化チタンナノ構造を用いた光励起ホットキャリアエンジニアリング. 第 78 回応用物理学会秋季学術講演会. 2017
2. ISHII, Satoshi, SHINDE, Satish Laxman, RAMU PASUPATHI, Sugavaneshwar, NAGAO,

Tadaaki. Generating Photocurrent and Photo-Induced Heat with Titanium Nitride Nanostructures. ICFNN-2017. 2017

3. ISHII, Satoshi, SHINDE, Satish Laxman, RAMU PASUPATHI, Sugavaneshwar, NAGAO, Tadaaki. 窒化チタンナノ構造による光捕集とその応用. ナノオプティクス研究グループ第 24 回研究討論会. 2017
4. ISHII, Satoshi, NAGAO, Tadaaki. ナノ粒子の光学共鳴を利用した太陽光の高効率吸収とその熱応用. 応用物理学会秋季学術講演会. 2016
5. ISHII, Satoshi, NAGAO, Tadaaki. 太陽光エネルギーの有効利用を目指した窒化チタンのホットキャリアエンジニアリング. 第 11 回プラズモニク化学シンポジウム. 2016
6. ISHII, Satoshi, CHEN, Kai, RAMU PASUPATHI, Sugavaneshwar, DAO, Duy Thang, NAGAO, Tadaaki. Efficient sunlight-to-heat transfer by resonant nanoparticles. Near-Field Optics, Nanophotonics, and Related Techniques (NFO-14). 2016
7. ISHII, Satoshi, SHINDE, Satish Laxman, KUMAR, Mukesh, RAMU PASUPATHI, Sugavaneshwar, DAO, Duy Thang, YOKOYAMA, Takahiro, UMEZAWA, Naoto, NAGAO, Tadaaki. Hot carrier excitation in transition metal nitrides. META 2016. 2016

〔図書〕(計 0 件)

〔産業財産権〕

出願状況 (計 1 件)

名称: 太陽光吸収流体及び蒸留方法

発明者: 石井智、長尾忠昭

権利者: 物質・材料研究機構

種類: 特許

番号: 特願 2014-264545

出願年月日: 2014 年 12 月 26 日

国内外の別: 国内

取得状況 (計 0 件)

〔その他〕

ホームページ等

<https://samurai.nims.go.jp/profiles/sis-hii?locale=ja>

6. 研究組織

(1) 研究代表者

石井 智 (ISHII, Satoshi)

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ニクス研究拠点・主任研究員

研究者番号: 80704725

(2)研究分担者

なし

(3)連携研究者

シンデ サティッシュラクスマ (Shinde Satish Laxman)

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・NIMS ポス
ドク研究員

研究者番号：00771354

(4)研究協力者

ダオチュイタン (DAO Duy THANG)

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・外国人特
別研究員

研究者番号：NA

長尾 忠昭 (NAGAO Tadaaki)

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・グループ
リーダー・MANA 主任研究者

研究者番号：40267456