

令和 3 年 6 月 11 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2019～2020

課題番号：19K15384

研究課題名（和文）熱光エネルギーの高度利用に向けたカーボンナノチューブの熱放射特性の完全解明

研究課題名（英文）Elucidation of the thermal radiation properties of carbon nanotubes for advanced utilization of thermal and photonic energy

研究代表者

西原 大志（Nishihara, Taishi）

京都大学・エネルギー理工学研究所・特定助教

研究者番号：80768672

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）：本研究は、ナノ構造物質で顕著な量子多体相関が、熱放射にどのような影響をもたらすかを解明することを目指して研究を進めた。代表的な1次元ナノ構造物質である単層カーボンナノチューブの顕微鏡観察実験を通して、励起子とキャリアの強い多体相関の帰結として、熱放射強度がキャリアドーピングによって制御できることを見出した。本研究成果は、ナノ構造物質の熱放射特性の基礎的な理解に加え、熱放射による温度制御など、新しい熱光制御技術に繋がると期待される。

研究成果の学術的意義や社会的意義

近年、緊迫するエネルギー問題の解決に向けて、生産活動などで排出される熱の有効活用を目指した技術開発が盛んに行われている。その一つとして、熱から利便性の良い光エネルギーを得るために、熱放射を基盤とした技術研究が行われている。本研究では、高温のカーボンナノチューブから放出される熱放射光の強度が、電圧印加によって制御可能であることを見出した。カーボンナノチューブは2000℃にも耐える構造を有しており、本研究成果は、過酷環境下での高度な熱エネルギー利用技術に繋がると期待される。

研究成果の概要（英文）：We studied quantum many-body effect on thermal radiation in nanostructures. Through microscopic observations of single-walled carbon nanotubes, a typical one-dimensional nanostructured material, we found that the intensity of thermal radiation can be controlled by carrier doping as a consequence of the strong many-body correlation between excitons and carriers. Our findings are expected to lead to a fundamental understanding of the thermal radiation properties of nanostructured materials, as well as to new thermo-optical control technologies, such as temperature control by thermal radiation.

研究分野：ナノ物質科学

キーワード：カーボンナノチューブ 熱放射 励起子 低次元半導体 光物性 熱物性

## 1. 研究開始当初の背景

「熱放射」は、物質を加熱すると光（電磁波）が放出される現象で、通常、高温のバルク物質からは広い波長帯域を有する熱放射が発生する。一方、サブマイクロスケールの微小な構造を有する物質に関しては、最近、狭い波長帯域性や、原理限界（黒体限界）を超える放射強度など、非従来型の特徴を持つ熱放射が続々と報告されている。熱放射を自在制御することができれば、工場排熱などの熱エネルギーの利活用に繋がることから、この様な微小構造の特異な熱放射特性の研究が盛んに行われている。最近新たに発見された熱放射特性の一つとして、半導体型・単層カーボンナノチューブ（SWCNT）の狭い波長帯域を有する近赤外熱放射が挙げられる [T. Nishihara *et al.*, Nature Commun. 2018]。SWCNT は炭素原子がハニカム状に並んだグラフェンを円筒状に巻いた 1 次元ナノ構造物質で、グラフェンの巻き方によって半導体にも、金属にもなるという特徴を持つ (図 1)。半導体型 SWCNT では、電子と正孔の多体効果の帰結である「励起子」と呼ばれる状態が形成しており、励起子が特定の波長の光とのみ強く相互作用した結果、波長帯域が狭い熱放射が発生する (図 1)。これまで励起子熱放射の様な量子多体効果が顕れる高温熱放射の報告例はほとんどなく、新しい熱放射制御技術になりうるとして期待されている。半導体型 SWCNT では他にも様々な量子多体現象が報告されていたが、研究開始当初は、他の量子多体現象が熱放射特性に影響を及ぼすかは不明であった。例えば、キャリアをドーブした半導体型 SWCNT では、励起子と自由キャリアの相互作用によって、励起子共鳴波長やその波長帯域が変化することが既に報告されており、同様に熱放射スペクトルに変化が表れることが期待されるが、技術的な難しさからその検証は行われていない状況であった。

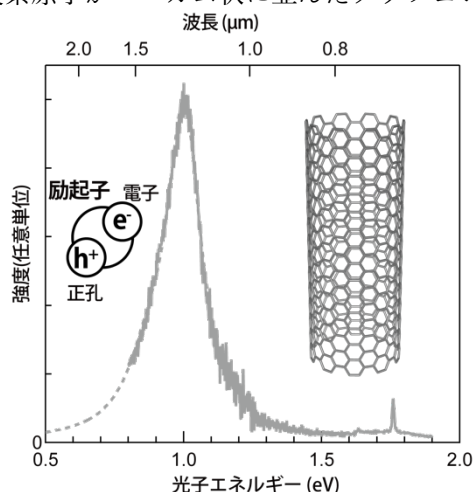


図 1. 単層カーボンナノチューブの励起子熱放射 (1470 K)。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、キャリアドーブした半導体型 SWCNT の熱放射の観測・解明を通して、1 次元ナノ構造物質の熱放射特性を包括的に理解し、さらに可視から近赤外波長領域における機能的な熱光エネルギー変換の基盤原理を見出すことである。これまで、クリーンエネルギーを目指した熱放射光スペクトルの制御技術に関して、中赤外領域では微細構造を使った方法が奏効していたが、高温動作 (>1200°C) を必要とする可視近赤外領域では構造の熱安定性が問題となっていた。本研究では、SWCNT の圧倒的な熱安定性をもつ多彩な量子多体効果が熱放射特性に及ぼす影響を解明し、可視近赤外熱放射のスペクトル制御技術に繋げることを目指す。

## 3. 研究の方法

本研究では、これまでの研究で蓄積してきたキャリアドーブ効果、並びに励起子熱放射に関する知見と、既存の光計測技術を活用し、量子多体現象が 1 次元ナノ構造の熱放射特性に及ぼす影響を検討した。具体的には、はじめに、単一 SWCNT 中のキャリア密度の変調が可能な電界効果トランジスタ (FET) を作製する技術を確立した。そして、SWCNT-FET デバイスの光学特性 (レイリー散乱、フォトルミネッセンス、熱放射など) を、温度とキャリア密度を変えながら暗視野顕微分光で詳細に調べ、励起子と自由キャリアの相互作用によって熱放射スペクトルがどの様に変化するかを検討した。また、上記の実験に加え、1 次元ナノ構造物質の熱放射特性を包括的に理解するために、励起子熱放射のメカニズムの理論的な解明も行った。

## 4. 研究成果

図 2a に SWCNT-FET 構造の概略図を示す。まず、基板に予め設計した電極間を単一の SWCNT が架橋するように、化学気相成長法で SWCNT を合成した、図 2b の様な配線を行い、SWCNT

にキャリアドーピングが可能な SWCNT-FET 構造を作製した。そして、試料デバイスを真空容器に設置し、レーザーで加熱しながら、単一 SWCNT の暗視野顕微鏡観察を行なった (図 2c)。図 2d に 900 K の SWCNT から観測された発光スペクトルの、ゲート電圧依存性を示す。SWCNT にキャリアが全くドーピングされていない状況では ( $V_g = 0V$ )、励起子の共鳴エネルギー付近 (約 0.85 eV) にピーク構造を持つ発光を観測した。ゲート電圧を上げてキャリアをドーピングしていくと、 $V_g = -1.0 V$  辺りから、発光の強度が減少する様子を観測した (図 2d)。

キャリアドーピングに伴う発光強度の減少のメカニズムを解明するために、室温におけるレイリー散乱と PL のゲート電圧依存性の比較を行なった。レイリー散乱は光学感受率 ( $\chi$ ) の絶対値の二乗 ( $|\chi|^2$ ) に比例している量で、その平方根 ( $|\chi|$ ) を計算することで、振動子強度の情報を得ることができる。図 2e で示すように、ゲート電圧の上昇とともに PL がすぐに消光していくのに対し (右)、レイリー散乱スペクトルのピーク強度は、 $V_g = -1.0 V$  辺りから緩やかに減少していくことがわかった (左)。この結果は、PL とレイリー散乱のゲート電圧依存性はそれぞれ別の量を反映していることを示している。一方、900 K の発光は室温のレイリー散乱とよく似たゲート電圧依存性を示すことから、900 K の発光強度も振動子強度によって決まることがわかった。熱放射では、その強度が振動子強度に比例することが特徴であることから (キルヒホッフ則)、900 K の発光は PL ではなく熱放射である結論づけた。

キャリアドーピングによって励起子の振動子強度が減少する原因として、荷電励起子の形成が考えられる。荷電励起子とは、自由キャリアと励起子が結合した準粒子で、キャリアドーピングした半導体型 SWCNT にて報告されている。荷電励起子と励起子の共鳴エネルギーの差は、励起子熱放射の線幅に比べ非常に小さいため、荷電励起子の共鳴ピークの有無の判別は難しいが、励起子振動子強度のキャリアドーピング依存性が先行研究 [T. Nishihara *et al.*, Phys. Rev. B 2012] とよく似ていることから、荷電励起子が形成しているのではないかと考えられる。また、この結果は、SWCNT の様な 1 次元ナノ構造では、励起子と自由キャリアの多体相互作用が、励起子熱放射に大きな影響を及ぼすことを示しており、それを利用することで、熱放射強度の自在制御が可能であることを実証した。本研究成果は、1 次元ナノ構造の基礎的な熱放射特性を解明しただけでなく、新しい熱光制御技術に繋がる重要な知見を与えるものであり、今後、熱放射を利用した温度制御などの応用が期待できる。

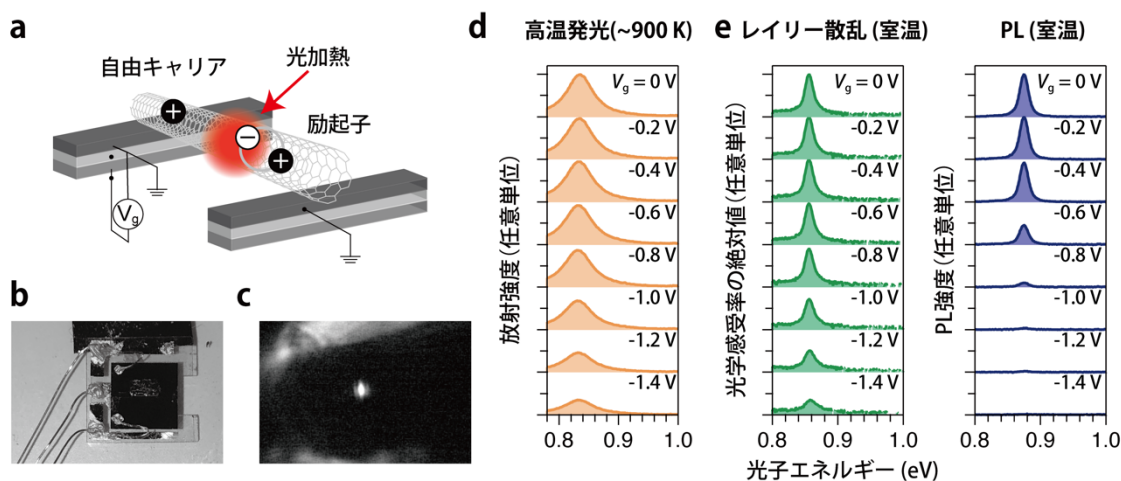


図 2. **a** 単層カーボンナノチューブ (SWCNT) にキャリアドーピングが可能な電解トランジスタ (FET) デバイスの概略図。 **b** SWCNT-FET デバイスの写真。 **c** SWCNT の暗視野顕微鏡観察像。中心の明点では、SWCNT に加熱用レーザーが照射されている。 **d** 900 K の発光のゲート電圧依存性。マイナスの電圧印加で、SWCNT に正孔がドーピングされる。 **e** 室温におけるレイリー散乱(左)とフォトルミネッセンス(PL, 右)のゲート電圧依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計1件（うち査読付論文 1件／うち国際共著 0件／うちオープンアクセス 1件）

1. 著者名 Konabe Satoru, Nishihara Taishi, Miyauchi Yuhei	4. 巻 -
2. 論文標題 Theory of exciton thermal radiation in semiconducting single-walled carbon nanotubes	5. 発行年 2021年
3. 雑誌名 Optics Letters	6. 最初と最後の頁 -
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） 10.1364/OL.430011	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスとしている（また、その予定である）	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 4件／うち国際学会 0件）

1. 発表者名 Taishi Nishihara
2. 発表標題 Narrow-band thermal exciton radiation in carbon nanotube
3. 学会等名 日本物理学会2019年秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 西原大志
2. 発表標題 ナノカーボン物質の励起子光物性研究
3. 学会等名 日本物理学会第75回年次大会(2020年)（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西原大志
2. 発表標題 カーボンナノチューブの熱励起子輻射の研究
3. 学会等名 分子研研究会（招待講演）
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西原 大志, 高倉 章, 松田 一成, 田中 丈士, 片浦 弘道, 宮内 雄平
2. 発表標題 第59回フラーレン・ナノチューブ・グラフェン総合シンポジウム
3. 学会等名 単一構造カーボンナノチューブ薄膜の広帯域複素屈折率スペクトル
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 西原大志
2. 発表標題 ナノカーボン物質の励起子光物性研究
3. 学会等名 日本物理学会2020年秋季大会（招待講演）
4. 発表年 2020年

〔図書〕 計1件

1. 著者名 マイクロ・ナノ熱工学の進展編集委員会、丸山 茂夫、稲田 孝明ほか17名	4. 発行年 2021年
2. 出版社 エヌ・ティー・エス	5. 総ページ数 808
3. 書名 マイクロ・ナノ熱工学の進展	

〔産業財産権〕

〔その他〕

-

6. 研究組織

氏名 (ローマ字氏名) (研究者番号)	所属研究機関・部局・職 (機関番号)	備考

7. 科研費を使用して開催した国際研究集会

〔国際研究集会〕 計0件

8. 本研究に関連して実施した国際共同研究の実施状況

共同研究相手国	相手方研究機関