

## 科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 5 年 6 月 6 日現在

機関番号：14301

研究種目：若手研究

研究期間：2021～2022

課題番号：21K14486

研究課題名（和文）低次元量子非平衡系における非従来型高温発光物理の解明

研究課題名（英文）Unconventional high-temperature light-emission physics in non-equilibrium low-dimensional quantum system

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・助教

研究者番号：80768672

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,500,000円

研究成果の概要（和文）：本研究では、白熱電灯のような電流駆動の従来型赤外熱発光の高強度化に繋がる学理の構築を目指して、金属型カーボンナノチューブの特殊な高温非平衡状態における発光現象を研究した。単一の金属チューブを電流で加熱すると、熱平衡状態の熱放射よりも高強度な近赤外発光を観測した。これは、電流が光学フォノンを選択的に励起しているからで、電気エネルギーが全て熱発生に使われる従来のジュール加熱と比べ、電気エネルギーから発光への変換効率が高くなり、発光が高強度化している。この金属チューブの発光は、熱放射とルミネセンスの中間の様な性質をもつ光として理解できることがわかった。

研究成果の学術的意義や社会的意義

現在でも分析機器や製品加工におけるインコヒーレント赤外光源用途として、熱放射光源が積極的に利用されている。熱放射光の波長、帯域幅の自在制御の戦略は確立されつつあるが、放射強度に関しては、熱平衡系では原理的に超えられない黒体限界が存在する。本研究では、電流加熱した金属型カーボンナノチューブの高温の「非平衡」状態を利用すると、高強度、かつ波長がよく定まった近赤外光の発生が可能であることを実証した。もし、構造が揃った金属型ナノチューブで「豆電球」の様な構造を持つ光源を作製できれば、高強度な赤外光源が実現すると考えられ、社会の持続可能な発展に資する新たなエネルギー技術としての社会的な意義は大きい。

研究成果の概要（英文）：We studied light emission phenomena of metallic carbon nanotubes in a specific high-temperature non-equilibrium state with the aim of establishing a scientific principle leading to higher intensity current-driven infrared light source such as conventional incandescent lamps. When one metallic nanotube was heated with a current, it showed higher-intensity near-infrared light than that in the thermal equilibrium state. This is because the current selectively excites optical phonons, resulting in a higher conversion efficiency from electrical energy to light and higher intensity compared to conventional Joule heating, in which all electrical energy is used for heat generation. This light emission can be understood as light with properties intermediate between thermal radiation and luminescence.

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 非平衡フォノン系

## 1. 研究開始当初の背景

光は我々の諸活動に不可欠なものであり、高強度・高効率な光源の研究開発は絶えず行われている。近年、発光ダイオード (LED) が身近な可視照明光源となったが、赤外域に関しては、LED の効率、強度の低さが課題となっており、現在でも分析機器や製品加工におけるインコヒーレント赤外光源用途として、「熱放射」光源が積極的に利用されている。熱放射とは、有限の温度を持つ物質が電磁波 (光) を放出する現象である。熱放射スペクトルはプランク則と物質の放射率 (<1) の積として表され、現在は、この式を基礎として熱放射特性を制御する研究が盛んに行われている。もし、熱放射光の波長やスペクトル帯域、指向性の自在制御、さらに放射強度の増強ができれば、赤外光源の省電力化や、「熱光起電力発電」と呼ばれる環境発電の高効率化が期待されるなど、社会の持続可能な発展に資する新たなエネルギー技術としての社会的な意義は大きい (図 1)。

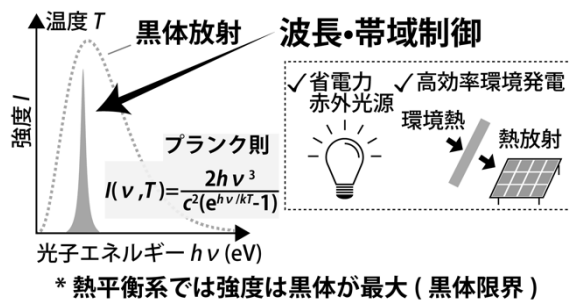


図 1. 最近の熱放射研究の動向。

最近、半導体型カーボンナノチューブ (CNT) の熱放射が、近赤外域の特定波長に集中していることが報告された [Nishihara *et al.*, Nat. Commun. 2018]。これは、CNT 中の励起子 (電子と正孔がクーロン力で相互束縛した量子状態) が特定の近赤外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しており、熱放射の波長を制御する技術の一つとして注目されている (図 2)。このように、熱放射の波長、帯域の制御戦略は確立されつつあるが、放射強度に関しては、熱平衡系では原理的に超えるのが難しい「黒体限界」(放射率 1) という高い壁が存在する (図 1)。しかし、高温の「非平衡系」なら、黒体限界原理に反することなく、高い放射強度が可能となる。このような高温非平衡状態を有する系として、電流加熱した金属型 CNT が既に報告されており [Pop *et al.*, Phys. Rev. Lett. 2005]、ピークを伴った高温発光現象も観測されているが [Mann *et al.*, Nat. Nanotech. 2007]、放射強度やピーク構造の詳細など、不明な点が多く残されていた。この現象を解明できれば、金属型 CNT をフィラメント材料とした革新的な高強度赤外光源の実現に繋がることを期待される (図 3)。

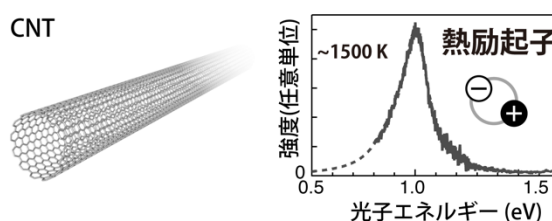


図 2. カーボンナノチューブ (CNT) の模式図と熱放射スペクトル。このピーク構造は、励起子 (電子と正孔の束縛状態) によるもの。

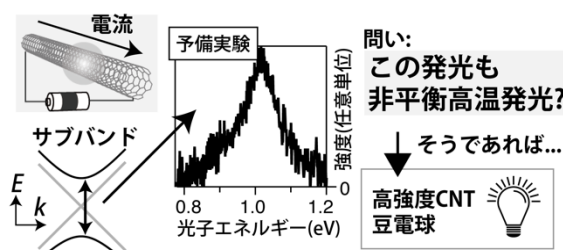


図 3. 電流加熱された金属 CNT の高温非平衡系。

## 2. 研究の目的

本研究の目的は、白熱電灯のような電流駆動の従来型赤外熱発光の高強度化を目指して、金属 CNT の特異な高温発光過程を解明することである。現在、熱放射光の波長、帯域幅の自在制御の戦略は確立されつつあるが、放射強度に関しては、熱平衡系では避けられない黒体限界が大きな壁として存在する。しかし、高温非平衡系ならば、黒体限界原理に反することなく、高い放射強度が可能となる。先行研究から、電流加熱した金属型ナノチューブではこの現象の観測が期待されることから、この高温非平衡系の物理を単一チューブレベルで解明し、放射強度の増強に繋がる低次元量子非平衡系の高温発光の学理を見出す。

### 3. 研究の方法

本研究では、電流加熱した金属 CNT の高温非平衡状態の詳細を調べるために、熱平衡系における熱放射（平衡熱放射）との比較を行った。具体的には、単一 CNT へのキャリアドープや電流注入が可能な電界効果トランジスタ (FET) を作製する。その CNT-FET デバイスを真空中に設置して電流加熱すると、高温非平衡状態となり高温発光が発生する (図 4)。また、レーザーでも加熱が可能な光学系となっており、この場合の高温発光は平衡熱放射となっている。電流が流れていない状態でレーザーを照射し、温度測定に利用するラマン信号と、熱放射スペクトルを測定する。同一 CNT を二つの方法で加熱することで、高温非平衡状態と熱平衡状態における発光現象を比較することができる。

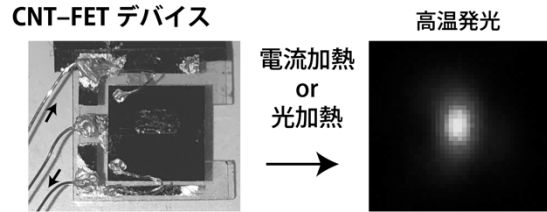


図 4. CNT-FET デバイス (左図) と高温発光の様子 (右図)。

半導体型と金属型 CNT を狙って合成することは難しく、アルコール化学気相成長 (CVD) 法で合成した直後は、様々な種類の CNT が合成される。また、ヘリウムネオンレーザーなど、所有する連続波 (CW) レーザーに共鳴吸収構造を持つ CNT だけが光加熱、並びにラマン測定が可能である。したがって、実験に適した CNT をまず見つけることが重要である。ここでは、我々が開発した広帯域レイリー分光法 [Nishihara *et al.*, *Nano Lett.* 2022] を用いて、ランダムに合成された 100 本以上の CNT の中から、実験に適した金属型 CNT を選別した (図 5)。

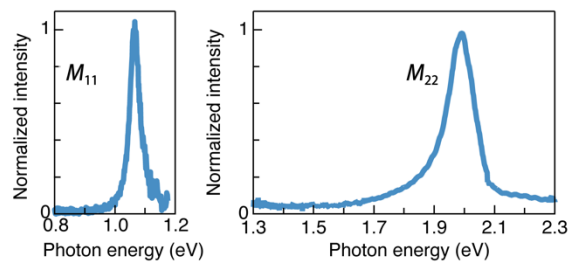


図 5. 金属型 CNT のレイリー散乱スペクトル。種類は(24,15)で、直径は 2.67 nm。

### 4. 研究成果

図 6 に、電流加熱、レーザー加熱条件における金属型 CNT の発光スペクトルを示す。どちらも、金属第一サブバンド付近 (図 5 中の  $M_{11}$  ピーク) の光子エネルギーでピーク構造を有している。レーザー加熱では、同時に行ったラマン散乱測定から温度の見積りが可能であり、温度が約 1,000 K 以上になると発光が観測され、温度とともに発光強度は強くなっていった。一方、電流加熱では、印加電圧が 1.5 V 以上になると発光が観測され、印加電圧とともに発光強度は強くなった。しかし、ラマン散乱測定を行っていないため、温度は不明である。そこで、先行研究を参考に [Pop *et al.*, *Phys. Rev. Lett.* 2005]、電流—電圧曲線から温度の見積もりを試した。この方法では、フォノンの非平衡性を考慮したモデルを基礎としており、CNT の場所によって異なる温度分布を計算し (図 7)、温度依存の抵抗率を考慮して、電流—電圧曲線のフィッティングを行う。先行研究で報告された熱伝導率などのパラメータを用いシミュレーションを行ったが、実験に用いた CNT が先行研究よりも長く ( $\sim 30 \mu\text{m}$ )、このモデルでは上手く電流—電圧曲線を再現することができなかった (今後の課題)。別の温度見積り法を模索する中で、発光のピークエネルギーが良い指標となることがわかった。図 6 の発光ピークは、室温のレイリースペクトル (図 5) と比較すると低エネルギー側にシフト

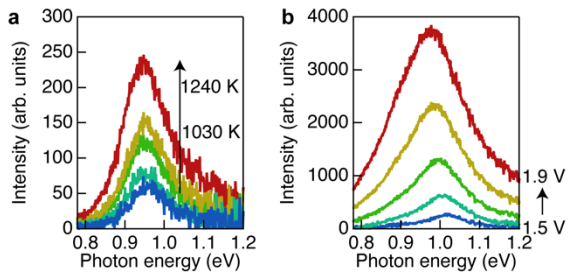


図 6. 金属 CNT の高温発光スペクトル。光加熱 (a) と電流加熱 (b)。

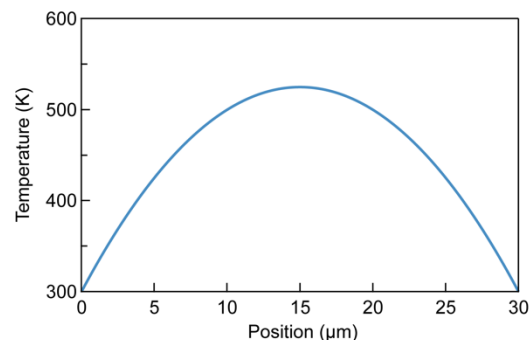


図 7. 電流加熱条件での CNT の温度分布 (シミュレーション)。0, 30  $\mu\text{m}$  が基板スリット端に対応。中央の温度が上昇する。ただし、今回の実験結果を再現できなかった。

している。別の CNT の光加熱実験において、温度によってピークが単調的に低エネルギー側にシフトすることが観測されている。そこで、温度が決まった、室温のレイリースペクトルと光加熱の熱放射スペクトルのピークエネルギーから、温度とピークエネルギーの相関式を導出し、その式を用いることで、電流加熱 CNT の温度を見積もることができた。この温度は、先行研究で提案された単純な経験式 [Pop *et al.*, Phys. Rev. Lett. 2005] から導かれる温度とほぼ一致した。

図 8 は、電流加熱、光加熱で発生した高温発光の強度を温度に対してプロットしている。点線は、光加熱による平衡熱放射から導いたプランク則を示しており、同じ温度で比較した場合、電流加熱の方が 100 倍近く、強度が高いことがわかった。光加熱によって誘起した平衡熱放射との強度比から、電流加熱発光の化学ポテンシャルを見積もると、発光ピークエネルギーの半分弱程度であることがわかった。これは、この発光が、熱放射とルミネッセンスの性質を半々に有する発光として記述できることを意味している。また、発光時の格子温度は、金属型 CNT の励起子の束縛エネルギーと同程度であり、スペクトル形状は半導体型ナノチューブの励起子熱放射と似た形状となっていることから、この発光現象でも励起子が関与していることがわかった。この発光現象は、電流によって励起された光学フォノンが励起子を発生させ、それが発光する、「フォノン励起発光」であるとみなすことができる。将来の電流駆動型近赤外インコヒーレント光源の高強度化に繋がる原理を実証し、その発生機構も理解することができた。もし、構造が揃った金属型ナノチューブで「豆電球」の様な構造を持つ光源を作製できれば、高強度な赤外光源が実現すると考えられ、社会の持続可能な発展に資する新たなエネルギー技術に繋がることを期待される。

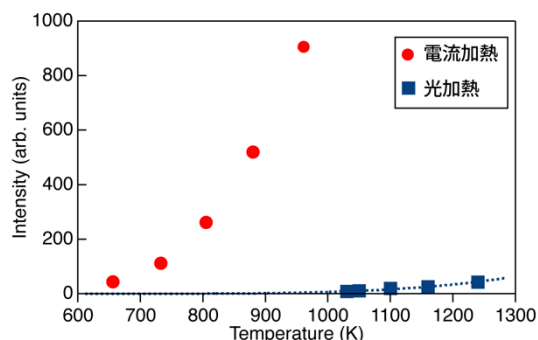


図 8. 電流加熱と光加熱条件下での高温発光の温度依存性。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計2件（うち査読付論文 2件/うち国際共著 0件/うちオープンアクセス 2件）

1. 著者名 Nishihara Taishi, Takakura Akira, Shimasaki Masafumi, Matsuda Kazunari, Tanaka Takeshi, Kataura Hiromichi, Miyauchi Yuhei	4. 巻 11
2. 論文標題 Empirical formulation of broadband complex refractive index spectra of single-chirality carbon nanotube assembly	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nanophotonics	6. 最初と最後の頁 1011 ~ 1020
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1515/nanoph-2021-0728	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 -

1. 著者名 Nishihara Taishi, Takakura Akira, Matsui Keisuke, Itami Kenichiro, Miyauchi Yuhei	4. 巻 22
2. 論文標題 Statistical Verification of Anomaly in Chiral Angle Distribution of Air-Suspended Carbon Nanotubes	5. 発行年 2022年
3. 雑誌名 Nano Letters	6. 最初と最後の頁 5818 ~ 5824
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1021/acs.nanolett.2c01473	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7件（うち招待講演 2件/うち国際学会 2件）

1. 発表者名 西原 大志 , 高倉 章 , 島崎 雅史 , 松田 一成 , 田中 文士 , 片浦 弘道 , 宮内 雄平
2. 発表標題 単一構造カーボンナノチューブ薄膜の複素屈折率スペクトル
3. 学会等名 第58回日本伝熱シンポジウム
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 Taishi Nishihara , Akira Takakura , Masafumi Shimasaki , Kazunari Matsuda , Takeshi Tanaka , Hiromichi Kataura , Yuhei Miyauchi
2. 発表標題 Empirical modeling of broadband complex refractive index spectra of single-chirality-enriched carbon nanotube membranes
3. 学会等名 2021年第82回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2021年 ~ 2022年

1. 発表者名 Taishi Nishihara , Akira Takakura , Masafumi Shimasaki , Kazunari Matsuda , Takeshi Tanaka , Hiromichi Kataura , Yuhei Miyauchi
2. 発表標題 Empirical modeling of broadband complex refractive index spectra of single-chirality carbon nanotube membranes for optical design
3. 学会等名 第62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
4. 発表年 2021年～2022年

1. 発表者名 Taishi Nishihara, Akira Takakura, Yuhei Miyauchi
2. 発表標題 Comparison of Light Emission of Metallic Carbon Nanotubes under Laser- and Joule-Heating Conditions
3. 学会等名 CLEO-PR2022 (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Taishi Nishihara, Akira Takakura, Keisuke Matsui, Kenichiro Itami, Yuhei Miyauchi
2. 発表標題 Anomaly in the chiral angle distribution of air-suspended carbon nanotubes statistically verified using broadband Rayleigh spectroscopy
3. 学会等名 第63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
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 Taishi Nishihara
2. 発表標題 Distinct thermo-optical properties of one-dimensional system enabled by exciton
3. 学会等名 The 13th Asian Thermophysical Properties Conference (ATPC 2022) (招待講演) (国際学会)
4. 発表年 2022年～2023年

1. 発表者名 西原大志, 高倉章, 宮内雄平
2. 発表標題 単一金属型カーボンナノチューブの熱放射と非平衡フォノン励起発光の比較
3. 学会等名 日本物理学会2023年春季大会
4. 発表年 2022年～2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計0件

〔取得〕 計1件

産業財産権の名称 熱放射体、光スペクトル変換素子、及び光電変換装置	発明者 宮内雄平, 西原大志, 高倉章, 小鍋哲	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2021-096124	取得年 2021年	国内・外国の別 国内

〔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
---------	---------