

環境調和型新素材素子製造と 新たな資源循環システムを目指して

Towards Establishing Environmentally Benign Material Synthesis and Devices and New Material Circulation Systems.

DOWA 寄附講座は環境科学研究科と DOWA ホールディングス株式会社の包括的共同研究契約のもと 2004 年に開設した。我々は、工業化と高度消費社会の両方の観点において我々を取り巻く環境問題を解決するべく、

- ・循環型社会を構築するべく電子電気機器廃棄物等からの資源リサイクル技術および社会システム構築などに関する研究
- ・環境負荷低減を目指すエネルギー削減に特化した機能性材料およびそれらを用いた機構構造の創製に関する研究

The DOWA Holdings Co., Ltd. Sponsored laboratory was inaugurated in FY 2004 and comes under the endowed division of the Graduate School of Environmental Studies. The main study aim of our laboratory is to solve problems of environmental conservation while taking into consideration the viewpoints of both manufacturers and the high-consumption society. Research in this division is categorized mainly into (a) establishing processes of valuable material resources released in society and controlling, recycling, and disposing of them efficiently and safely, and (b) inventing the preparation of functional materials that can nurture environmentally friendly engineering applications, such as electronic devices with less impact on the environment.

The research activities of the geosphere environmentalogy division were separation, decomposition, and migration control of pollutants such as heavy metals. Technologies related to the development of materials for concentrating and retaining rare metals are also being researched. On the other hand, the study of the functional materials division focuses on mass production of inorganic materials for electronic, photonic, and energy storage devices. These materials are prepared using solution synthesis or a dry process such as arc discharge evaporation. Research on the control of environmental materials focuses on the development of technologies for applying carbon nanotubes for light-emitting devices and modifying a negatively charged material for the purpose of future Li-ion rechargeable batteries.

[地圏環境政策学分野]

循環型社会構築に関わる研究

本分野では、循環型社会を構築する上での電子・電気機器廃棄物等からの資源リサイクル技術・社会システムなどの研究のほか、地圏環境における汚染物質の分離・分解・管理に関する研究を推進している。循環型社会システムの観点からは、宮城県循環型社会システム構築事業を他の研究室と 3 年間推進している。これは、県内の廃棄物由来の資源をより循環させるために、今まで電子廃棄物の研究で培った EU の社会システムなどを踏まえ、社会と技術の両側面から調査研究を行い、県に提言するものである。プロジェクトの最終年となる本年は、これま

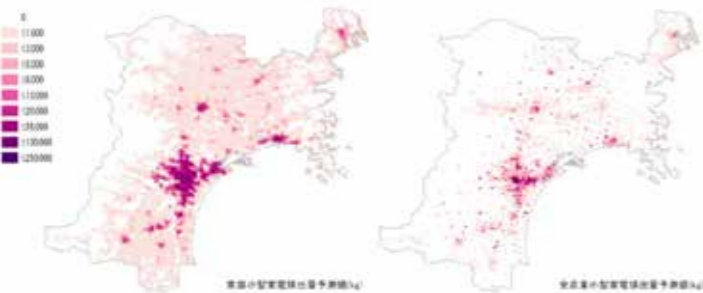


Fig.1 The potential of WEEE generation in Miyagi on GIS.

[Geosphere Environment]

Research for the Circular Economy

We are mainly focusing on the development of recycling technology and a waste electrical and electronic equipment (WEEE) social collecting system, as well as controlling contaminants in geosphere environments. From the circular economy viewpoint, we have promoted the recycling-based social system construction project in Miyagi prefecture with other laboratories since 2017. The aim of this project is to develop a strategic plan for producing secondary raw materials from waste disposed in landfills. Because it relates the both technical and social aspects, we can put the experience of researching EU regulations to use. In 2019, which is the project's last year, based on the results to date, we are conducting



Fig.2 Remediation seminar and site visit in Thailand.



教授 白鳥 寿一
 Professor Toshikazu Shiratori



教授 鳥羽 隆一
 Professor Ryuichi Toba



准教授 下位 法弘
 Associate Professor Norihiro Shimoi



助教 大橋 隆宏
 Assistant Professor Takahiro Ohashi

での結果に基づいて、GIS (地理情報システム) を使用して、二次原料から除去していくべき必要のあるリサイクル可能な材料と有害画分の効果的な収集方法に関する分析を行っている。また、再生可能エネルギーの普及により、太陽光発電所で寿命を終えた PV モジュールの廃棄に関しては問題化することが明らかである。そのため、モジュール内の部品の劣化メカニズムと、廃棄時の社会的収集システムの研究を始めた。さらに、タイ王国では、工場からの汚染物質の地下水モニタリングに焦点を当てた新しい法律に引き続き対応している。今年は「タイと日本の汚染サイトの持続可能な修復のためのセミナー」を開催しました。両国の若い研究者が日本側の経験とタイ側の現状を共有している。

[環境材料政策学分野]

環境負荷低減に関わる研究

当研究室では、紫外領域での受光デバイスを開発を行っている。受光素子に関しては、昨年度までは Schottky 型構造での構造適正化を図ってきたが、本年度は PIN 型構造を主に検討を行った。受光層を Insulating 層とし、p 型層と n 型層で挟んだ構造であるため、PIN 構造と言われる。Fig.3 は本デバイス構造の模式図であり、光照射はサファイア基板側からとしている。各 AlGaIn 層の Al 組成は、サファイア基板側から受光層間で順次低減した層構造とし、受光波長よりも短波長側の紫外光はカットしている。

デバイス作製にあたり、p 型ドーパントである Mg の活性化処理として窒素雰囲気中で熱処理を行う。次いで BCl3 系ガスをを用いてドライエッチング加工を行い、素子間分離および n 型オーミックコンタクト層を部分的に露出させる。n 層上には Ti/Al 電極を形成し、p 層上には Ni/Au 電極を形成してそれぞれに対してオーミック電極を得た。

Fig.4 は、得られた PIN 構造デバイスの零バイアス時の分光受光感度特性を示すもので、受光感度ピーク波長 λ_p は 270nm、応答度

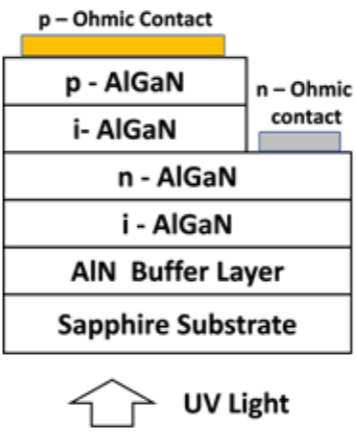


Fig.3 Device structure of the AlGaIn PIN photodetector.

analysis on the effective collection of recyclable materials and hazardous fraction that have to bleed off from secondary materials using the Geographic Information System (GIS).

Due to the spread of renewable energy, disposing of end-of-life PV modules from solar power plants will soon become a problem. We have begun to research a deterioration mechanism of parts in the modules and the social collecting systems for them. In addition, in the Kingdom of Thailand, we continue to respond to a new law focusing on groundwater monitoring for factory pollutants. In 2019, we held a "Seminar for Sustainable Remediation of Contaminated Sites in Thailand and Japan," and the young researchers of both countries shared their experiences on the Japanese side and the current situation on the Thai side.

[Study of Functional Materials]

Research for Reducing the Environmental Load

In our laboratory, we developed deep ultraviolet-light emitters and photodetectors. Schottky-type photodetectors have been developed in recent years. In this year, we developed the capability to add a PIN structure to photodetector devices. The PIN has a structure in which an insulating layer is used as an active layer and is sandwiched between a p-layer and an n-layer. Figure 3 shows a cross-section of the device; the ultraviolet light is irradiated from the side with the sapphire substrate. The AlGaIn layer reduces the short-wavelength light between the sapphire substrate and the active layer. The device fabrication procedure is as follows.

First, heat treatment was performed in nitrogen to activate Mg as a p-type dopant. Next, dry etching (using BCl3) was performed to isolate the devices and to expose an n-type Ohmic contact layer. Finally, Ti/Al and Ni/Au electrodes were deposited on n-type and p-type layers, respectively. Fig.4 shows the spectral responsivity of an AlGaIn PIN photodetector under zero bias. The peak wavelength is 270 nm and the photo responsivity is 95 mA/W (Q.E.: ~45%). Table 1 summarizes the sensitivity comparison of PIN, Schottky, and Si PD. The PIN type achieves three times higher sensitivity than the Schottky type and seven times higher sensitivity than Si PD.

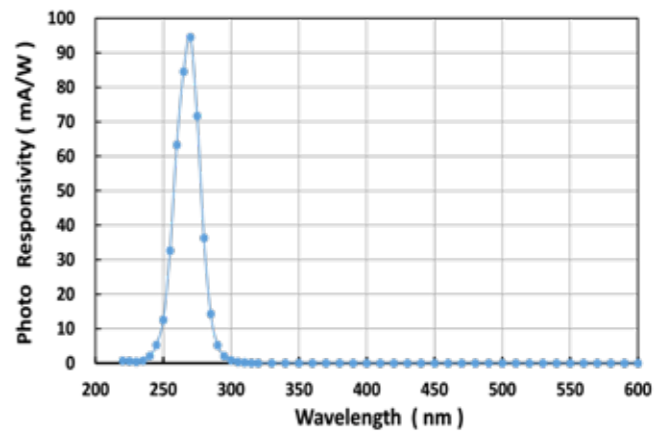


Fig.4 The spectral responsivities of the AlGaIn PIN photodetector.

は 95mA/W (量子効率：45%) と非常に感度の良い特性を示した。Table 1 に Schottky 型構造で得られた結果、市販の干渉フィルター窓付 Si 受光素子との比較を示すが、Schottky 型に比べ3倍強、Si PD に比べ7倍強の高感度化が実現できている。

[環境物質政策学分野]

低炭素社会構築に関わる研究

高結晶性単層カーボンナノチューブ (SWCNT) による FE 特性

カーボンナノチューブ (CNT) は繊維状の形状を持ち、化学的安定性、熱伝導性、剛性など特徴的な様々な物理化学的特性を持つナノサイズの炭素材料である。その CNT を電子部品として活用する応用例として電界電子放出 (FE) 機構による電子放出源が挙げられ、現在も応用研究開発が進められている。しかし CNT による FE 特性は電子放出のちらつき、電子放出のライフ安定性および CNT 同士の電子放出の不均一性など実用に係る信頼性に劣っているため、実用化が困難であった。そこで我々はアーク放電で合成した単層カーボンナノチューブ (SWCNT) の高結晶化処理技術を開発し FE 特性の改善を進めている。現時点では湿式プロセスを用いた SWCNT 均一分散に成功しており、世界初で面内均一に電子放出する平面型 FE 電子放出源の基礎構築に成功している。またアーク放電で合成された SWCNT の 7~8 割は半導体型の電気特性を有しており、SWCNT の電子物性およびエネルギーバンド構造から FE 特性について金属型 SWCNT より低駆動電圧で多量の電子放出することが知られている。そこでアーク放電合成 SWCNT から半導体型の導電性を持つ SWCNT を抽出 & 高結晶化処理を施し、上述の電子源構築技術を利用して半導体型高結晶性 SWCNT (hc-SWCNT) のみで平面型 FE 電子源の構築しつつ FE 物理特性の評価を行った。

電界電子放出 (FE) 特性の基礎となる理論的な電子放出のモデルとして、Fowler-Nordheim (F-N) 型電子トンネリングが存在する。FE 電子源の電子放出部に電界が集中し、電子から見て薄くなったエネ

Device	Photo Respons. (mA/W)
AlGaIn PIN	95
AlGaIn Schottky	30
Si PD (Filter)	13

Table 1 The comparison of spectral responsivities between AlGaIn PIN, AlGaIn SB and Si PD.

[Control of Environmental Materials]

Research for the Establishment of a Low-Carbon Society

Carbon nanomaterial is drawing keen interest from researchers and materials scientists. Carbon nanotubes (CNTs) — and their nanoscale needle shape — offering chemical stability, thermal conductivity, and mechanical strength exhibit unique properties as a quasi-one-dimensional material. Among the expected applications, field emission electron sources appear the most promising industrially and are approaching practical utilization. However, efforts to construct a field emission (FE) cathode with single-walled carbon nanotubes (SWCNTs) have so far only helped average out a non-homogeneous electron emitter plane with large FE current fluctuations and a short emission life-time because they failed to realize a stable emission current owing to crystal defects of the carbon network in CNTs. The utilization of CNTs to obtain an effective cathode, one with a stable emission and low FE current fluctuation, relies on the ability to disperse CNTs uniformly in liquid media. In particular, highly crystalline SWCNTs (hc-SWCNTs) hold promise to obtain good stability and reliability. The author successfully manufactured hc-SWCNTs-based FE lighting elements that exhibit stable electron emission, a long emission lifetime, and low power consumption for electron emitters. This FE device employing hc-SWCNTs has the potential to conserve energy through low power consumption in our habitats.

ルギー障壁から電子が外部に放出されるモデルを表しており Fig.5 にモデルの概要を示す。F-N 型電子トンネリングは電子がエネルギー障壁を通過する前後でエネルギーが損失しないモデルで構築されている (=弾性型電子トンネリング)。しかし通常の SWCNT から FE によって電子が放出される場合、電子が SWCNT 内部を通過する場合と外界に放出される場合で電子エネルギーの損失率が異なることを見出し、電子が SWCNT 内部を通過する時は非弾性型電子伝導、外界に放出する時は弾性型電子放出がなされるという2つの電気伝導性モデルの組み合わせを考案した。その結果、SWCNT 内を通過する電子はバリスティック伝導性を有することを見出した。SWCNT を構成するカーボンネットワークには欠陥が存在し、我々は SWCNT 内部を通過する電子の伝導を阻害する何かしらのエネルギー障壁が存在することを予測し、量子力学的電子トンネリングモデルから電子がエネルギー障壁を通過する際に非弾性的に障壁をトンネルするモデルを推測した。そのモデルをベースに非弾性電子トンネリングモデルを考慮したパワースペクトルの基本式 $|I(\omega)|^2$ を表すことに成功した。下記式の主要パラメータを Table2 に示す。

$$|I(\omega)|^2 \propto \frac{e^3 A}{4\pi^2 \hbar \phi_B} \cdot |E|^2 \left(\frac{\hbar \omega}{e \phi_B} + 1 \right)^{-1} \times \exp \left\{ - \frac{2\sqrt{2m}}{3\hbar e |E|} \left((\hbar \omega)^2 + (e \phi_B)^2 \right) \right\}$$

hc-SWCNT から得られる FE 特性は、高温高真空アニール処理 (=高結晶化処理) の有無で IV 特性が異なることが判明し、これは結晶欠陥がある SWCNT が非弾性電子トンネリングと Fowler-Nordheim トンネリング理論を組み合わせた電子伝導モデルから成り立っていることが解明された (Fig.6)。電子が SWCNT の内部を通過する際、CNT の結晶欠陥がもたらすエネルギー障壁により電子の流れが阻害され、それが IV 特性の劣化の要因になっている。さらに半導体型 SWCNT の FE 電流は様々な周波数成分を持った電流揺らぎの集まりで構成しており、FE 電流の経時的揺らぎによるパワースペクトル解析からも SWCNT の結晶欠陥が電子伝導性を悪化させていることが理論的に解明した。CNT の理論的特性として提唱されていたバリスティック電子伝導性は CNT の結晶性に依存して発現しており、今回は hc-SWCNT を用いた FE 特性評価から検証することに成功した。以上の結果より、hc-SWCNT は電子材料として有効な材料であることを確認した。

We applied hc-SWCNTs as the field emitters of planar lighting devices. The homogeneous dispersion of hc-SWCNTs is one of the essential design requirements in the fabrication of electronic devices. We have succeeded in the homogeneous dispersion of hc-SWCNTs for the first time in the world. The hc-SWCNTs are expected to improve the FE properties significantly compared to those of devices produced with conventional materials. The thin films fabricated from hc-SWCNTs are expected to serve as field emitters that can emit ballistic electrons and realize low power and energy consumption. However, the SWCNTs currently used in various applications have crystal defects that hinder the emission of ballistic electrons. Therefore, we examined the conductivity of electrons passing through SWCNTs by simulating the crystal defects in SWCNTs as energy barriers in the inelastic electron-tunneling model. First, we succeeded in obtaining almost identical homogeneous dispersion states between hc-SWCNTs and SWCNTs with crystal defects to examine their FE properties. We then fabricated field emitters using hc-SWCNTs and SWCNTs with crystal defects under similar conditions, (i.e., almost identical density of SWCNT bundles exposed in the scratched grooves, diameter of dispersed SWCNT bundles, and distance between neighboring SWCNT bundles exposed in the scratched grooves). A significant difference was observed in the FE properties depending on the crystallinity of the SWCNTs. The results indicate that a low-threshold field and driving voltage are obtained for the field emitters using hc-SWCNTs. It is considered that the crystal defects in SWCNTs deteriorate the electrical properties compared with those of hc-SWCNTs. The mechanism behind this can be explained by the energy loss based on inelastic electron tunneling. In this study, we considered that the tunneling of electrons in the vicinity of a crystal defect that acts as a rectangular potential barrier causes the energy loss. We also succeeded in developing a model of the flow of electrons (current) in SWCNTs using the fluctuation of tunnel current. The tunneling matrix based on the rectangular potential barrier is an important parameter in developing the inelastic electron-tunneling model and was used to obtain power spectra. The model for SWCNTs with crystal defects was obtained by combining the F-N tunneling model with the power spectrum obtained using the tunneling matrix. From the above results, hc-SWCNTs were found to achieve almost zero energy loss of electrical conductivity and can be used in energy-saving field emitters. We have given a brief explanation of the effect of the increased crystallinity of SWCNTs synthesized by arc discharge on their electrical conductivity and then described the development of a conduction model for electrons that pass through the crystal defects of SWCNTs. The hc-SWCNTs are expected to be used as field emitters with stable FE.

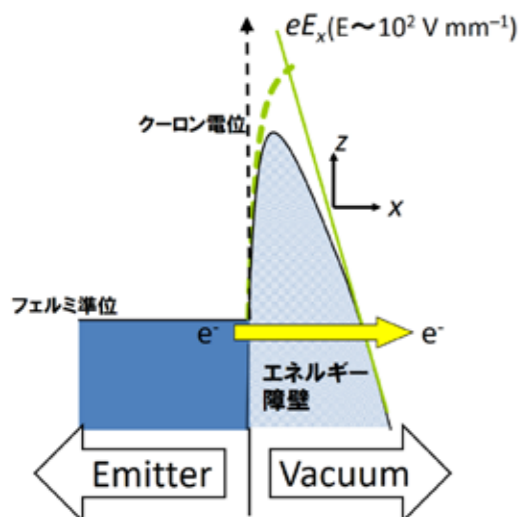


Fig.5 Schematic diagram of Fowler-Nordheim (F-N) tunneling.

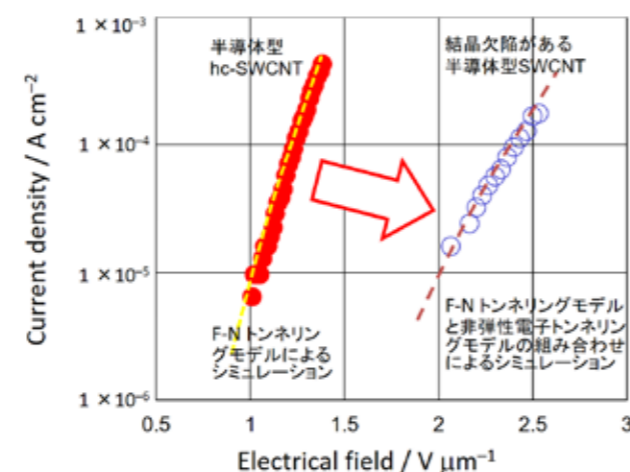


Fig.6 Fitting of simulation results to experimental current density-electrical field characteristics.

e (電荷量)	$1.60 \times 10^{-19} \text{ C}$
A (電子放出サイト)	$6.48 \times 10^{-24} \text{ m}^2$
ϕ_B (バルクカーボン仕事関数)	4.3 eV
\hbar ($= \frac{h}{2\pi}$, h: プランク定数)	$6.58 \times 10^{-16} \text{ eV s}$
β (電界増幅率)	2.56×10^3
m (自由電子の質量)	$9.11 \times 10^{-31} \text{ kg}$

Table 2 Parameters used in the theoretical calculations. A and β were obtained from our simulation results.