

科学研究費助成事業 研究成果報告書

令和 4 年 6 月 23 日現在

機関番号：11201

研究種目：基盤研究(C) (一般)

研究期間：2019～2021

課題番号：19K04525

研究課題名(和文) ZnOの表面現象解明とYAP:Ce/ZnOシンチレーション放射線検出器の開発

研究課題名(英文) Elucidation of ZnO surface phenomena and development of a YAP:Ce/ZnO scintillation radiation detector

研究代表者

阿部 貴美 (Abe, Takami)

岩手大学・理工学部・助教

研究者番号：20786420

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 3,300,000円

研究成果の概要(和文)：溶融塩法によりCe添加イットリウム・アルミニウム・ペロブスカイト(YAP:Ce)粉末を合成し、その粉末を樹脂中に分散させ、酸化亜鉛紫外線センサ上に直接堆積することで、放射線(X線)検出器として動作することを確認した。樹脂を紫外線センサに堆積することで紫外線センサへのガス吸着を防ぎ、センサの特性を維持しつつ、雰囲気の影響を抑制できることを明らかとした。

研究成果の学術的意義や社会的意義

潮解性がなく、応答が速いYAP:Ceシンチレータ粉末の合成条件を明らかにし、YAP:Ceシンチレータ粉末と光導電型ZnO紫外線センサと組み合わせ、放射線検出器作製した。本センサは定電圧で動作可能であり、小型で軽量、堅牢な新しい放射線検出器の可能性を示した。

研究成果の概要(英文)：Ce-doped yttrium aluminum perovskite (YAP:Ce) powders were synthesized by the molten salt method. By dispersing the powder in resin and depositing directly on a zinc oxide UV sensor, it was confirmed that it operates as a radiation (X-ray) detector. By depositing resin on the UV sensor, gas adsorption on the UV sensor could be prevented and the effect of atmosphere could be suppressed while maintaining the characteristics of the sensor.

研究分野：工学

キーワード：酸化亜鉛単結晶 光導電型紫外線センサ シンチレータ 放射線検出器

科研費による研究は、研究者の自覚と責任において実施するものです。そのため、研究の実施や研究成果の公表等については、国の要請等に基づくものではなく、その研究成果に関する見解や責任は、研究者個人に帰属します。

1. 研究開始当初の背景

酸化亜鉛 (ZnO) 単結晶は放射線耐性が高く、光導電型 UV センサは非常に高い感度を示すが、光導電スペクトルの平坦性が悪く、ZnO UV センサ実用化の課題である。これは ZnO の表面現象が原因と考えられているものの、その詳細は明らかとなっていない。ZnO の光導電特性に関するほとんどの報告は極性を持つ c 面 (Zn 面、0 面) に関するもので、Zn、O 原子が同数存在する非極性面 (a 面、m 面) に関するものはほとんどなく、ZnO 非極性面の光導電特性を明らかにすることは表面現象を解明する一助となる。性能の良い光導電型 ZnO UV センサを実現するには、表面現象に作用する因子を明らかにしてその働きを抑制し、スペクトル特性を平坦にする必要がある。

表面の影響を抑制するには表面の不活性化が必要で、ZnO UV センサ表面を何らかの材料で被覆することが有効であると考えられる。固体放射線検出器の一種に、シンチレータと光検出器を組合せた「シンチレーション検出器」がある。ZnO 表面の不活性化材料として、放射線耐性が高い紫外線シンチレータ材料である Ce ドーピングしたイットリウム・アルミニウム・ペロブスカイト (YAP:Ce) を用いれば、両者の組み合わせによって放射線耐性の高い検出器が実現できる。

2. 研究の目的

ZnO の光導電特性に影響を及ぼす表面現象の解明と、その影響を抑制して光導電スペクトル特性が平坦な高感度 UV センサを開発し、これを応用した小型・計量、堅牢かつ放射線耐性の高いシンチレーション放射線検出器の開発が本研究の目的である。

3. 研究の方法

ZnO 単結晶基板 (c 面、a 面、m 面) に対して最適な熱処理条件を検討し、各面で UV センサ素子を作製する。異なる測定雰囲気中で光導電特性を測定し、測定面や雰囲気の違いを確認する。また、電極形状を微細化し、応答特性の改善を図る。ZnO 単結晶表面への雰囲気ガスの影響を阻止するための保護膜として、YAP:Ce シンチレータ層を直接堆積する。YAP:Ce シンチレータ層はペッチーニ法や熔融塩法を用いて Ce ドープ量を最適化した YAP:Ce 粉末を合成後、スパッタリング法あるいはテトラエトキシシラン (TEOS) などのマトリクス材料に混ぜて塗布・乾燥させて作製する。その後、X 線を用いて YAP:Ce/ZnO 放射線検出器としての評価を行う。

4. 研究成果

ZnO 単結晶基板の熱処理

ZnO 単結晶は酸素欠陥ができやすく、表面状態を改善するためには酸素雰囲気中で熱処理を行うことが一般的である。c 面 (Zn 面) を異なる温度で熱処理し、ピーク光電流で規格化した光導電特性を図 1(a) に示した。熱処理は 400°C~600°C で酸素ガス中 3 秒間とした。熱処理温度が 500°C 以上になると 400 nm 付近の光電流が減少することが確認された。これらの試料の応答特性を図 1(b) に示した。熱処理温度 600°C の減衰時間は 1.6 μ sec となり、as-grown の Zn 面と比較して大幅に改善されることが確認された。

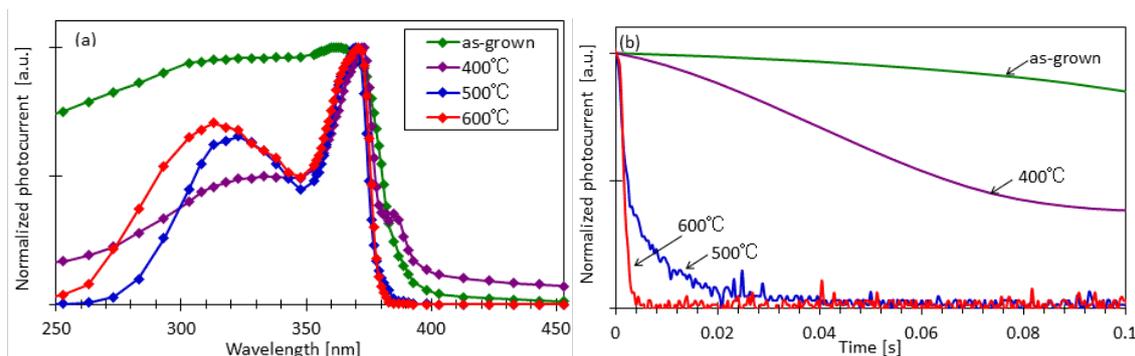


図 1 異なる温度で熱処理した Zn 面の (a) 光導電特性と (b) 時間応答特性

a 面を異なる温度で熱処理し、ピーク光電流で規格化した光導電特性を図 2(a) に示した。熱処理は 800°C~950°C で酸素ガス中 3 秒間とした。比較のため、Zn 面を酸素ガス中 600°C 3 秒間熱処理した光電流も示した。a 面は Zn 面に比べて抵抗が低く、as-grown の光導電測定はできなかった。Zn 面に比べて、a 面は 300 nm 付近の光電流が大きくなることが確認された。この特徴は 0 面で顕著に見られ、これは a 面表面の酸素原子が起因していると考えられる。また、a 面基板は 370 nm 付近の立上りが Zn 面に比べて緩やかであることが確認された。これらの試料の応答特性を図 2(b) に示した。Zn 面と比較して応答が遅く、光導電特性の立上りが緩やかなこととも対応している。極性を持つ Zn 面では表面準位密度が小さいため、表面付近のバンドの曲がりも小さくなり、表面での再結合が進みやすい。このため、キャリア寿命が短く、結果として立下り

の応答が速くなる。対して 0 面は表面準位密度が大きく、Zn 面に比べてバンドの曲がりが大きく、0 面ではキャリア寿命が長くなる。非極性面である a 面は同一面上に同数 Zn と 0 が存在するため、Zn 面よりも表面準位密度が大きくなると考えられる。そのため、0 面ほどではないものの表面付近のバンドの曲がりが大きくなり、結果として表面再結合が Zn 面と比較して少なくなり、a 面のほうが立下り応答が遅くなると考察される。なお、m 面に対しても様々な条件で熱処理を施したが、安定したデータを得ることはできなかった。

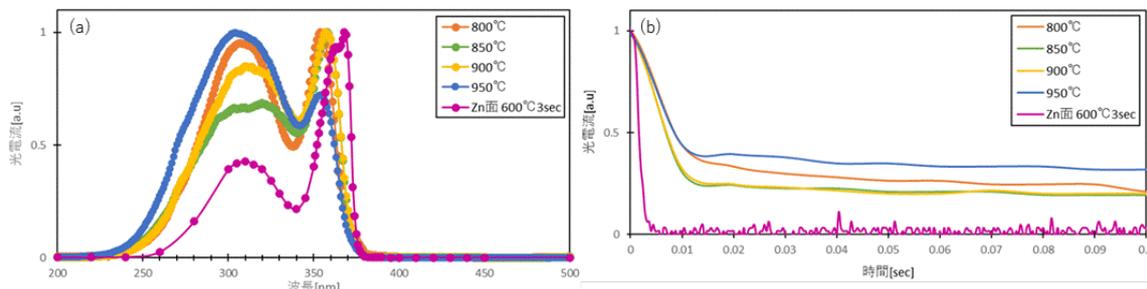


図 2 異なる温度で熱処理した a 面の (a) 光導電特性と (b) 応答特性

YAP および YAP:Ce 粉末の合成

YAP ($YAlO_3$) の合成には $Y_2O_3:Al_2O_3$ の比が 1:1 であることが非常に重要である。YAP 粉末を合成する場合、 $Y_2O_3:Al_2O_3$ の比が 3:5 の $Y_3Al_5O_{12}$ (YAG) や 2:1 の $Y_4Al_2O_9$ (YAM) が出来やすく、他の相の同時形成を抑制することは難しいことが知られている。まず、単純かつ低コストで単相 YAP 粉末の合成報告があるペッチーニ法を用いた。ペッチーニ法では、金属硝酸塩を水に溶かし、クエン酸を加えて金属クエン酸錯体をつくり、そこにエチレングリコールを加えエステル重合させてゲルを得て、このゲルを仮焼・本焼して粉末を得る。実験手順は以下の通りである。

- (1) エチレングリコールに硝酸アルミニウム九水和物 0.005 mol、硝酸イットリウム n 水和物 0.005 mol を溶解し、 $120^{\circ}C \sim 160^{\circ}C$ に加熱しながら攪拌機で混ぜ合わせる。この際、硝酸セリウム六水和物を金属に対し 0.5~2% の物質質量を加えることで Ce をドーピングした。
- (2) クエン酸（無水）を添加し、黄白色から茶色になるまで加熱したまま混ぜ続け、3~4 時間程攪拌しながら加熱し半透明な松ヤニ状の化合物を得る。
- (3) サーマルヒーターを用い大気中 $300^{\circ}C$ で 2 時間焼成し黒い固形物を得る。
- (4) この固形物を乳棒で軽くすりつぶし、さらに電気炉を用い大気中 $1150^{\circ}C$ で 2 時間焼成し、白色の YAP 粉末を得る。

図 3 は Ce を 0.5%~2% ドープした YAP:Ce 粉末の XRD パターンである。Ce のドーピング量が 1% 以上では 29° 付近に CeO_2 のピークが確認された他は XRD パターンに大きな変化はなく、YAP が生成されていることが確認された。図 4 は図 3 で示した試料のシンチレーション発光スペクトルである。放射線源には X 線を用いた。紫外線領域である 380 nm 付近の発光強度を降順で並べ、上から 1%、1.5%、0.5%、2% となった。全ての試料が UV 発光し、シンチレータとして機能することが確認された。また Ce の最適なドーピング率は 1% であり、Ce ドープ率が 1% に近いほど発光強度が強くなることが分かった。

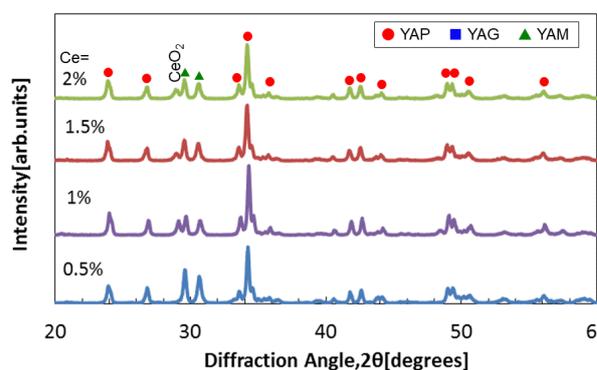


図 3 YAP:Ce 粉末の XRD パターン

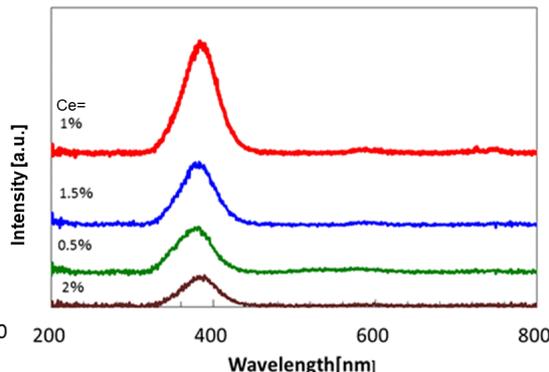


図 4 YAP:Ce 粉末のシンチレーション発光

ペッチーニ法で YAP:Ce 粉末の合成は確認できたが、ペッチーニ法は 1 回の実験で数 mg 程度しか合成できないため、新たに熔融塩法での合成を試みた。熔融塩法はペッチーニ法よりも出発材料が少なく、固相法よりも低い温度での本焼成が可能といった利点がある。また、1 回の実験で数 g 程度の合成が可能で、スパッタターゲットの作製が容易となる。

本実験での YAP 粉末の作製手順は次の通りである。

- (1) 等モル量の酸化イットリウム (Y_2O_3) 粉末と酸化アルミニウム (Al_2O_3) 粉末に、塩化リチウム ($LiCl$) をフラックスとして加え、混合する。この時、質量比で酸化物:塩 = 1:4 とす

る。YAP:Ce 粉末を作製する際は、酸化物の mol 量に対し任意の割合の酸化セリウム (IV) (CeO_2) を追加する。

- (2) 混合した粉末は電気炉を用い、大気中 1000~1400°C で 3 時間焼成を行う。
- (3) 本焼成が完了したサンプルを熱蒸留水で溶解し、ろ過する。この過程を 5 回繰り返し、 LiCl を除去する。
- (4) ろ紙に残った不溶物を採集し、電気炉を用い大気中 120°C で 4 時間加熱し乾燥させ白色粉末を得る。

図 5 に異なる温度で合成した YAP 粉末の XRD スペクトルを示した。1000°C では YAG や YAM のピークが多数確認されたが、1100°C 以上では YAP のピークが支配的になり、XRD スペクトルに大きな変化は確認されなかった。ペッチーニ法と比較すると、熔融塩法で合成した YAP 粉末のほうが YAP の回折ピークがシャープでその強度も強いことが確認された。図 6 は異なる Ce ドープ量で合成した YAP:Ce 粉末の XRD スペクトルである。焼成温度は 1200°C とした。全ての試料の回折ピークは YAP が支配的であり、Ce ドープ量が 1% を越えると 29° 付近に CeO_2 の回折ピークが確認された。これらの試料のシンチレーション発光スペクトルを図 7 に示した。放射線源には X 線を用いた。Ce ドープ量が減少するほど 370 nm 付近の発光ピークが強くなるとともに、ブルーシフトすることが確認された。ペッチーニ法と比較すると熔融塩法で合成した YAP:Ce 粉末のシンチレーション発光ピークのほうが UV センサの受光ピークに近く、またその強度も強いことから、熔融塩法で合成した YAP:Ce 粉末でスパッタターゲットを作製した。

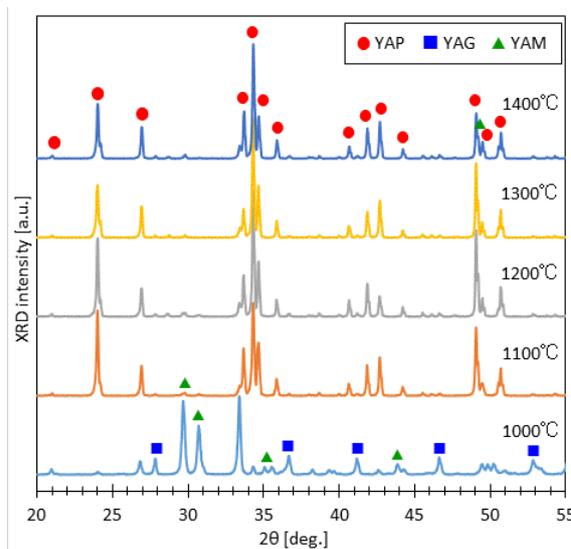


図 5 異なる温度で合成した YAP 粉末の XRD パターン

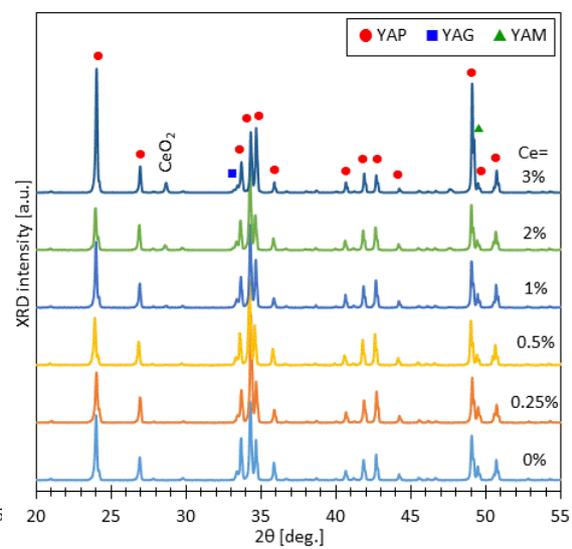


図 6 異なる Ce ドープ量で合成した YAP:Ce 粉末の XRD パターン

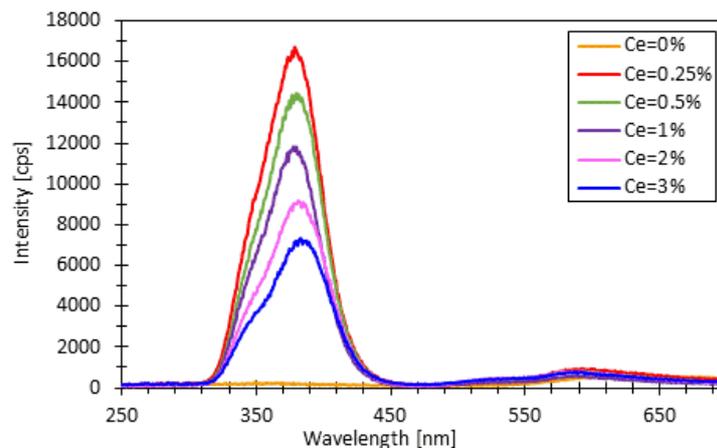


図 7 異なる Ce ドープ量で合成した YAP:Ce 粉末のシンチレーション発光スペクトル

YAP:Ce シンチレータ層の作製

熔融塩法で合成した YAP:Ce 粉末 (Ce=0.25%) を用いてスパッタターゲットを作製し、スパッタリング法により YAP:Ce 層の成膜を試みた。スパッタにより YAP:Ce 層の成膜はできたが、膜厚が安定せずまた成膜後に熱処理が必要なことから、UV センサの特性を劣化させてしまった。そこで、YAP:Ce 粉末をマトリクス材料に混合して UV センサ上に塗布・乾燥を試みた。まず、TEOS へ YAP:Ce 粉末を混ぜて乾燥させたところ、乾燥時に TEOS が収縮しこの場合も UV センサの特性が劣化することが確認された。そこで次にレジンをを用いたところ、UV センサの特性に大きな影響を与えることなく、YAP:Ce/ZnO 放射線検出器として動作することが確認できた。

図8は YAP:Ce 粉末 (Ce=0.25%) と YAP:Ce 粉末 (Ce=0.25%) + レジンのシンチレーション発光スペクトルである。レジンの吸収があるため、YAP:Ce 粉末のみと比較して紫外線の発光強度が弱くなることが確認された。レジンと YAP:Ce 粉末混合比率の調整および混合物の塗布方法を検討することで、紫外線発光強度は改善できると考えている。

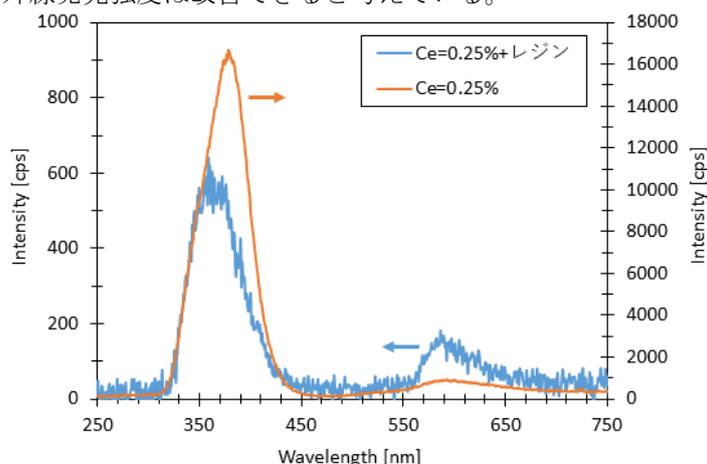


図8 YAP:Ce 粉末(Ce=0.25%)と YAP:Ce 粉末(Ce=0.25%) + レジンのシンチレーション発光スペクトル

レジンで雰囲気ガスの影響を抑制できるか確認するため、Zn 面を用いた UV センサ上にレジンを塗布し、大気中と酸素中の光導電特性を測定した。図9は異なる雰囲気中で測定した光導電スペクトルであり、(a)はレジン塗布前、(b)はレジン塗布後を示した。(a)のレジン塗布前では、雰囲気によって光電流の値が変化しているが、(b)のレジン塗布後では雰囲気によらず光電流の値がほぼ変わらず、レジンの塗布により雰囲気の影響を抑制できることが確認された。しかし、レジン塗布後は可視領域の光電流が増加しており、塗布によるダメージも懸念される。塗布材料の再検討をするとともに、塗布方法や塗布量の検討が必要と考える。なお、塗布後は300 nm 付近の光電流が減少しているが、これはレジンの吸収によるものである。

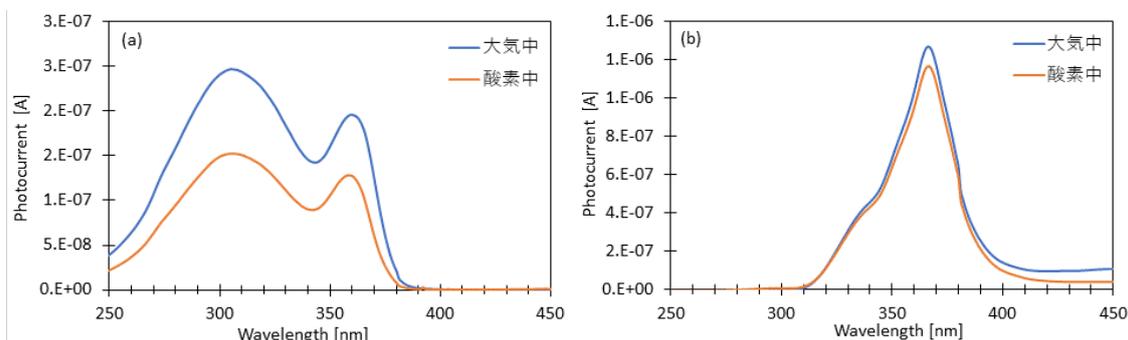


図9 異なる雰囲気中で測定した光導電スペクトル
(a)レジン塗布前、(b)レジン塗布後

本研究では、YAP 粉末の合成方法を検討し、最適な YAP:Ce 粉末の合成条件を明らかにした。また、合成した YAP:Ce 粉末をレジンと混合し、UV センサに直接塗布することで、放射線検出器として動作することが確認できた。今後は YAP:Ce 粉末とレジンの混合比や混合物の塗布方法などを検討し、更に高感度の YAP:Ce/ZnO 放射線検出器の作製を目指す。今回、放射線耐性の評価まで至らなかったが、国際共同研究加速基金(A)で実施を計画している。

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 0件）

1. 著者名 T. Abe, Y. Suzuki, A. Nakagawa, T. Chiba, M. Nakagawa, I. Niikura, Y. Kashiwaba, H. Osada	4. 巻 30
2. 論文標題 Application of a ZnO UV sensor for a scintillation-type radiation detector	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials-Science: Materials in Electronics	6. 最初と最後の頁 16873-16877
掲載論文のDOI（デジタルオブジェクト識別子） なし	査読の有無 有
オープンアクセス オープンアクセスではない、又はオープンアクセスが困難	国際共著 -

〔学会発表〕 計5件（うち招待講演 0件／うち国際学会 3件）

1. 発表者名 今井淳
2. 発表標題 溶融塩法を用いたYAP:Ce粉末の合成
3. 学会等名 応用物理学会東北支部第76回学術講演会
4. 発表年 2021年

1. 発表者名 阿部貴美
2. 発表標題 arylene HTコーティングを施した光導電型ZnO-UVセンサの特性
3. 学会等名 2020年度電気関係学会東北支部連合大会
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Takami Abe
2. 発表標題 Effects of a Parylene HT coating on photoconductive properties of a ZnO single crystal UV sensor
3. 学会等名 The 19th Canadian Semiconductor Science and Technology Conference (国際学会)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Takami Abe
2. 発表標題 Analysis of hydrothermally grown ZnO single crystals by ESR
3. 学会等名 9th International Conference on Optical, Optoelectronic and Photonic Materials and Applications & 14th Europhysical Conference on Defects in Insulating Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 Takami Abe
2. 発表標題 Synthesis of YAP:Ce powder and its application to radiation detection
3. 学会等名 International Conference on - Semiconductors and Related Materials (国際学会)
4. 発表年 2022年

〔図書〕 計0件

〔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