

令和 6 年 6 月 4 日現在

機関番号：10101

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12532

研究課題名（和文）TlBr中の電荷捕獲準位解明と全吸収線エネルギー spektrometa 開発への挑戦

研究課題名（英文）Elucidation of Charge Trapping Levels in TlBr and Development of a Total Absorption gamma ray Energy Spectrometer

研究代表者

金子 純一（Kaneko, Junichi）

北海道大学・工学研究院・准教授

研究者番号：90333624

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 3,100,000円

研究成果の概要（和文）：TlBr結晶の合成雰囲気について各種ガスを検討した。特に腐食性の高いガスを安全かつ安定して試料合成雰囲気を、化学合成、調整した。作製したTlBr検出器からは、明確な662keVの全吸収ピークを得た。検出器の電極近傍での電荷蓄を抑制する方法としてドーピングによるオーミック電極の実現可能性を実験的に検証した。SrBr<sub>2</sub>をドーピング試料では5～8倍、PbBr<sub>2</sub>ドーピング試料では約3倍の電流を観測した。光照射I-V測定試験：TlBr結晶中の電荷キャリアの捕獲準位を同定するために光照射IV測定装置を製作した。TlBrのバンドギャップ2.68eVに相当する460nm付近での応答電流が確認された。

研究成果の学術的意義や社会的意義

PETやSPECTへの応用が期待されるTlBr半導体検出器の開発と電荷捕獲準位を同定する光I-V測定装置の開発を行った。TlBr単結晶工程の改良を進め、全吸収ピークを観測できる結晶の育成に成功した。また電極でのチャージアップを防ぐ方法として、ドーピングにかかわる実験を行い、いくつかの候補を発見し知財を申請した。さらに捕獲準位を同定する装置開発を行い、初期的な測定に成功した。

研究成果の概要（英文）：Various gases were investigated for the synthesis atmosphere of TlBr crystals. The sample synthesis atmosphere was chemically synthesized and adjusted to be safe and stable, especially for highly corrosive gases. A clear 662 keV total absorption peak was obtained from the fabricated TlBr detector. The feasibility of doping an ohmic electrode as a method to suppress the charge storage near the electrode of the detector was experimentally verified: 5-8 times higher current was observed for the SrBr<sub>2</sub>-doped sample and about 3 times higher for the PbBr<sub>2</sub>-doped sample. Photo irradiation I-V measurement test: A photo irradiation IV measurement system was fabricated to identify the capture level of charge carriers in TlBr crystal, and the response current was observed around 460 nm, which corresponds to the band gap of TlBr of 2.68 eV.

研究分野：放射線計測

キーワード：TlBr 半導体検出器 結晶育成 電極 ドーピング

### 1. 研究開始当初の背景

線エネルギースペクトル計測は原子力、医療等を中心に広範な領域で活用されている。一般に図 1a) に示す実測例のように単一エネルギーの線に対しても検出器の有感体積の制限からコンプトン効果を起こした散乱線が検出器外に漏洩することにより複雑な構造のエネルギースペクトルとなる。高い有効原子番号をもつ大型の BGO シンチレータはコンプトン散乱を起こした散乱線を検出器内で捕獲することにより全吸収ピークのみからなるエネルギースペクトルを取得することが可能である。BGO シンチレータ同様、Ge の 60 倍、CZT の 8 倍程度の高検出効率を誇り、1% 程度のエネルギー分解能を持ちうるのが TlBr 半導体検出器である。TlBr は共同研究者である東北大学の人がパイオニアとして開発を牽引しており、厚さ 5mm で 1% 程度のエネルギー分解能が達成されている。図 1b) は理想的な電荷キャリア輸送特性を持つ  $\phi 1" \times 1"$  の TlBr 半導体検出器の中心軸に 662keV 線を入射させた場合の応答関数計算例であり、ほぼ全吸収ピークのみからなるスペクトルが得られる。エネルギー分解能に限定すれば、液体窒素を使用した Ge 半導体検出器はあるが、TlBr は常温もしくはペルチェ素子などの簡易冷却で CZT と同程度のエネルギー分解能 0.5% を達成できる可能性があり、その実現は検出効率・信号雑音比改善等、環境測定や医療診断装置に対し大きな福音となる。

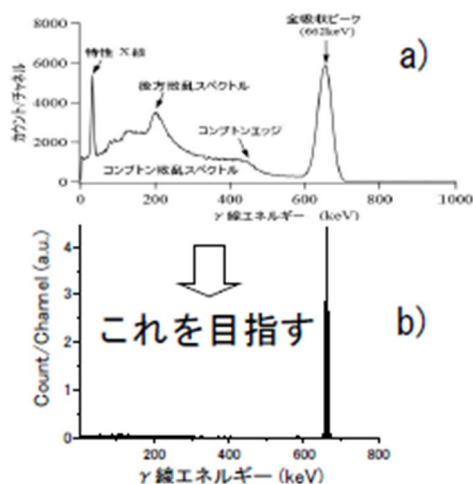


図1 a)一般的なNaI:TIの662keV線に対する応答関数、b)理想的な電荷キャリア輸送特性を持つ  $\phi 1" \times 1"$  TlBr半導体検出器の応答関数計算例(中心軸に662keV線を入射、エネルギー分解能1%と設定しPHITSで計算)

### 2. 研究の目的

全吸収ピークのみからなる線検出器を実現するためには、TlBr 半導体検出器の電荷キャリア輸送特性の改善が必須である。本研究では電子、正孔それぞれに対する電荷捕獲準位を直接的に評価する手法を構築し、他の評価法と合わせ、不純物除去、化学量論比制御、結晶性の高い単結晶育成、構造欠陥を生じにくい検出器製作プロセスの開発にフィードバックすることで TlBr 半導体検出器の電荷キャリア輸送特性を改善することを目指した。

### 3. 研究の方法

R3 年度は TlBr の原材料精製、単結晶育成をすすめた。4N グレードの原材料を帯域精製中心に純化し、TlBr 単結晶を育成した。この TlBr 単結晶から検出器を作製し、共同研究先である東北大学と共同して電荷キャリア輸送特性等の評価を進めた。

R4 年度は TlBr 合成工程の見直しを共同研究者と進めた。特に合成雰囲気に関して、各種条件を試みた。また検出器の長期安定動作にかかわる実験として電極材料の探求も進めた。また、構造欠陥を導入しにくい検出器製法として結晶切断法の改良を進めた。さらに捕獲準位を同定するための光照射 I-V 測定装置の製作を進め、次年度の本格測定を行うための環境整備を行った。

R5 年度は引き続き TlBr 合成工程の見直しを共同研究者とすすめた。特に、帯域精製 200、300 回後に育成した結晶で、 $5 \times 5 \times 5 \text{mm}^3$  の検出器を作製した。検出器の長期安定動作にかかわる実験として電極材料の探求も行った。さらに捕獲準位を同定するための光照射 I-V 測定装置の製作をすすめ、測定を行うための環境整備、校正を行った。

### 4. 研究成果

#### (1) TlBr 結晶の合成工程の改良と検出器の評価

TlBr 結晶の合成雰囲気について各種ガスを検討した。特に腐食性の高いガスを安全かつ安定して試料合成雰囲気を、化学合成、調整する技術を獲得した。石英管に純度 5N 原料を封入し、200 回の帯域精製に成功した。純化した TlBr 試料は TMZ 法で結晶育成を行った。

育成した TlBr 結晶はワイヤーソーを用いて切り出し、結晶サイズを約  $5 \text{mm} \times 5 \text{mm} \times 5 \text{mm}$  に加工した。真空蒸着法を用いて Tl 金属を主とした電極を結晶上に形成した。カソードには平板型の電極を形成した。アノードにはガード電極で囲まれた  $1.5 \text{mm} \times 1.5 \text{mm}$  の電極を形成した。

作製した TlBr 半導体検出器に  $^{137}\text{Cs}$  からの 662KeV のガンマ線を TlBr 結晶に照射し、図 2 の応答関数を得た。作製した TlBr 検出器からは、明確な 662keV の全吸収ピークを得ることができた。662keV のピークのエネルギー分解能は 2.6%であった。明確なピークを得られたことから、合成した TlBr 結晶は良好な電荷輸送特性を有していることがわかった。

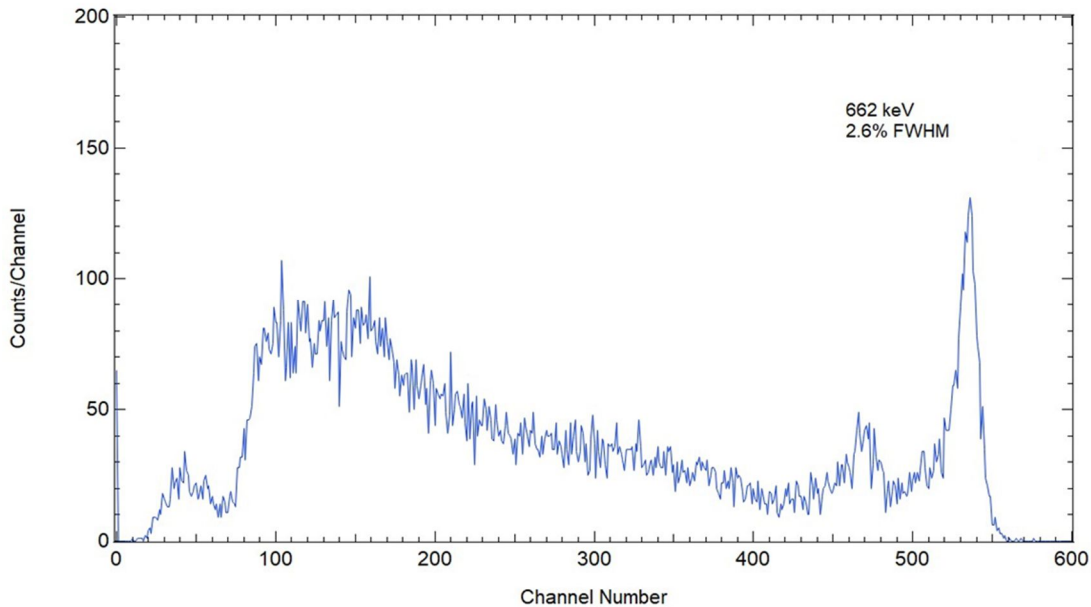


図 2 本研究で作製した TlBr 検出器から得られた  $^{137}\text{Cs}$  ガンマ線スペクトル

## (2) 電極材料の探索

検出器の電極近傍での電荷蓄積を抑制する方法としてドーピングによるオーミック電極の実現可能性を実験的に検証した。

ドーピング用 TlBr 試料は 4N 純度の TlBr を垂直ブリッジマン法、帯域溶融法で純化、単結晶合成を行い、直径 12 mm の結晶を得た。この結晶を 1 mm 厚に切断し、図 3 に示すペレット状のドーピング材と接触させ Ar+H<sub>2</sub> 雰囲気中で 17 時間加熱し熱拡散法によるドーピングを試みた。ドーピング元素は Tl と Br に価数とイオン半径が近い Sr、Pb、Ca、Ba、S を選択した。ドーピング温度は TlBr とドーピング材料の融点を参考に、材料ごとに決定した。作製したドーピング試料に W プロブを 4mm の間隔で当て、キーサイト B1505A により I-V 特性を評価した結果を図 4 に示す。図では SrBr<sub>2</sub> に関しては同一試料上の異なる 3 点、PbBr<sub>2</sub> は異なる 2 点の平均値を示す。ドーピング前の TlBr と比較して、マイナス方向に印加電圧をかけた場合、ばらつきはあるものの印可電圧 -100V の時に SrBr<sub>2</sub> をドーピングした試料では 5~8 倍、PbBr<sub>2</sub> をドーピングした試料では約 3 倍の電流を観測した。他のドーピング材料では優位な電流の増加は見られなかった。

電流が増加した試料でも両極とも同じ W プロブを使用したにも関わらず極性依存が確認された。半導体中の電気伝導は拡散電流とドリフト電流の和で示されるが、両極性とも同一温度で測定しており原理的に差異は生じない。他の伝導形態の候補としてイオン電導やホッピング伝導がある。ホッピング伝導は熱励起することや電圧で準位間の障壁が下がりキャリアの移動が起こりやすくなることから、熱と電圧に依存するとわかるので電流の増加については寄与している可能性がある。

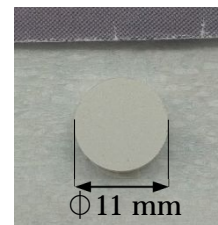


図 3 : ドーピング物質例 ( SrBr<sub>2</sub> )

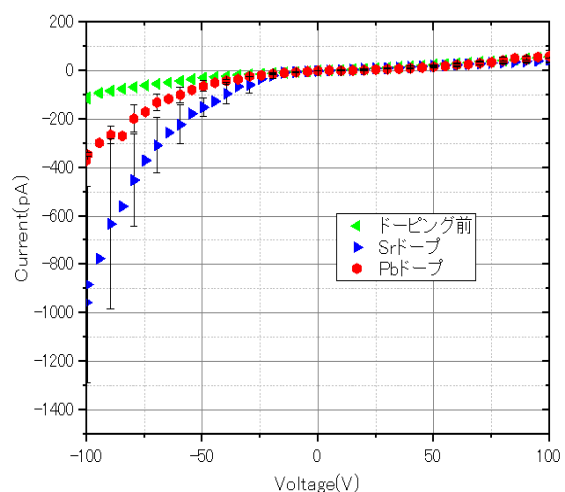


図 4 : Sr と Pb を熱拡散させた TlBr の I-V 特性測定例

さらに図 5 に示すように、明確な導電性を示した試料表面に対し Au 電極を中心に配置し Au、Pt、Al、In、Cr、Ti 電極を形成した。I-V 特性の測定結果を図 6、7 に示す。片方のプローブを中心の Au に当て、もう片方を周りの電極に当てて計測した。図 5、6 では Au、Pt、Al、Cr の場合は比例関係が確認できた。Pb ドープ試料では In、Ti、Sr ドープ試料では Ti で整流特性が観測された。TIBr に対する Sr、Pb ドーピングと Ti 電極の組み合わせはインジェクションもしくはブロッキング電極として使用できる可能性がある。

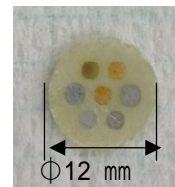


図 5：金属電極を形成した TIBr 試料例

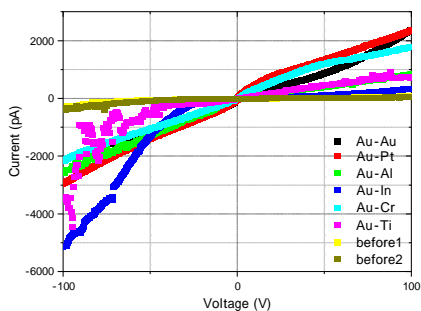


図 6：電極蒸着後の I-V 特性測定例 (Pb ドープ)

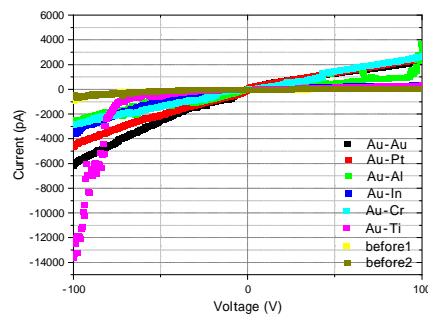


図 7：電極蒸着後の I-V 特性測定例 (Sr ドープ)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計1件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 吉武 悟志, 山石 直也, 樋口 幹雄, 金子 純一
2. 発表標題 TlBrに対する熱拡散法によるドーピングの試み
3. 学会等名 日本応用物理学会
4. 発表年 2023年

〔図書〕 計0件

〔出願〕 計1件

産業財産権の名称 特許	発明者 金子純一、山石直也、樋口幹雄	権利者 同左
産業財産権の種類、番号 特許、特願2023-143087	出願年 2023年	国内・外国の別 国内

〔取得〕 計0件

〔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
研究分担者	人見 啓太郎  (Hitomi Keitaro)  (60382660)	東北大学・工学研究科・准教授    (11301)	

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
---------	---------