

**科学研究費助成事業 研究成果報告書**

平成 27 年 6 月 18 日現在

機関番号：18001

研究種目：基盤研究(C)

研究期間：2012～2014

課題番号：24560061

研究課題名(和文)テルル化カドミウム - 金属界面準位制御による高分解能放射線検出素子の開発

研究課題名(英文)Preparation of high-resolution radiation detector by the control of CdTe-metal interface states

研究代表者

山里 将朗 (Yamazato, Masaaki)

琉球大学・工学部・教授

研究者番号：10322299

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 4,200,000円

研究成果の概要(和文)：これまで、プラズマ処理や硫黄処理等の表面処理が放射線検出特性の改善に効果があることを示してきた。今回、Mg, Ti, Al, Niと各種金属を用いた素子を作製し、ショットキー障壁高さの評価を行い、界面準位が形成されていると考えられる事を示した。また、電流同時AFMを用いて表面状態の計測を行った。その結果、硫黄処理を施した試料では抵抗率の高い様な表面が形成されるが、プラズマ処理では粒子状の箇所と粒界で異なる電気的特性が観測された。適切な条件で硫黄処理を行えば、長時間測定可能な素子が作製できるが、この局所的な表面状態の違いが高品質な放射線検出特性に影響を与える可能性があることを明らかにした。

研究成果の概要(英文)：We have investigated the effects of plasma and sulfur treatments on the properties of Schottky-type CdTe radiation detector. In this research, various metals (Mg, Ti, Al, Ni) were used as the electrodes of CdTe diodes, and the barrier heights of them were estimated. In spite of different work functions of metals, the Schottky barrier heights showed almost same values. This result strongly suggests the Fermi level is pinned by the interface states. The surface states of plasma treated and the sulfur treated CdTe were estimated by the conductive-AFM. The surface was uniformly covered by the relatively high resistivity layer after sulfur treatment, while that of plasma treated sample was covered by low-resistivity particles and high-resistivity grain boundaries. We succeeded in the preparation of high-stability radiation detector by the sulfur treatment. These results suggests that the properties of interface layer between electrode and CdTe affects the quality of radiation detection.

研究分野：電子物性工学

キーワード：テルル化カドミウム 表面処理 放射線検出素子

## 1. 研究開始当初の背景

現在医療用ガンマカメラとして用いられているシンチレーション検出器では、シンチレーター部に入射したガンマ線により生じた光子を、光電子増倍管で電気信号として増幅して検出する。それに対して半導体放射線検出器では、ガンマ線が吸収されて直接電気信号へと変換されるため、検出器を大幅に小型化できる。また、空間分解能はシンチレーション型が約 3mm 程度であるのに対し、半導体素子のサイズがそのまま空間分解能になるため、0.1 mm 程度を実現できる。しかし、従来の半導体放射線検出素子(Si, Ge)は密度が小さいため、放射線に対する有効な検出効率を持つようにするのは難しく、かつ冷却を必要とするため使用環境が限られている。さらに福島における原発事故以降、発電所のみならず多くの場所において継続的な放射線モニタリングの必要が生じており、長期間安定動作する素子の開発が必要とされている。化合物半導体の一種である CdTe(テルル化カドミウム)はシリコンやゲルマニウムに比べて放射線の吸収効率がよく、室温動作を可能とする十分なバンドギャップ(Eg: 1.5eV)を有する。そのため、骨密度計や、原子炉の放射線モニターなどへ一部実現されている。しかし現状では、一般の医療や工業用への高エネルギー分解能放射線検出素子としての応用は進んでいない。この原因としては、CdTe の正孔の移動度が小さく、かつ寿命が短いため、放射線によって発生した正孔が電極に収集される前にトラップされることにある。したがって、高いエネルギー分解能を実現するためには、正孔を含めたキャリアの収集効率を上げる必要がある。そのためには、高いバイアス電圧を素子に印加することが必要となる。しかし、この高バイアス電圧印加に伴うリーク電流の増加によって雑音が増加するため、結果としてエネルギー分解能は低下してしまう。この問題を解決する方法として、CdTe 表面にショットキー電極を形成してショットキーダイオード構造の素子とすることで、逆方向高バイアス電圧印加時のリーク電流を抑制させる方法がとられており、現在、In を電極として用いた素子が市販されている。しかし、In ショットキー電極を形成した CdTe 放射線検出素子では高分解能の放射線検出特性が得られるが、動作時間が長くなると観測されるエネルギースペクトルのピーク強度の低下や半値幅の増大など、放射線検出性能が経時的に劣化するポラリゼーションと呼ばれる現象が発生し、実用化に向けての新たな課題となっている。

## 2. 研究の目的

我々はこれまでに、電荷蓄積モデルに基づく深いアクセプタ準位の解析を行い、ポラリゼーション特性の定量的解析を行えるモデルを構築した。このモデルを用いて、従来の In 電極に代わる新しい電極材料の開発研究を行ってきた[1-4]。その結果、硫黄処理により表

面処理した CdTe 結晶表面上に Al ショットキー電極を形成し、Al/CdTe/Pt ショットキーダイオード素子を開発した[3,5]。この素子では、従来用いられている In/CdTe/Pt ショットキーダイオードと同等以上の高分解能(241Am からの $\gamma$ 線計測において、59.5 keV における半値幅が 1.5 keV)を有する。さらに、In/CdTe/Pt 素子では計測開始後 1 時間程度で急速に分解能が劣化するのに対し、24 時間の計測でも半値幅が 2 keV と安定動作を示す。また、In 電極では CdTe 結晶中の In と Te が合金化するため電極の分割化が不可能であったが、Al 電極を用いることで電極の分割化が可能であることを示している[7]。このことにより、陽極をピクセル化することが可能となり、より高分解能な電子収集型の放射線検出素子が実用化されることが期待できる。さらにピクセル分割時の保護膜として非晶質炭素薄膜が十分な電気的特性を有することも報告した[8]。以上のように、CdTe 結晶の表面処理と Al ショットキー電極を用いることで、ポラリゼーションを大幅に抑制し、かつ高分解能な素子の作製に成功している。しかし、電極材料や表面処理法がどのように特性に影響しているかは良く分かっていないのが現状である。そこで、Al の他、Ti, Ni, Mg についてもショットキーダイオードを作製し、その評価及び比較を行う。そのことで、電極-半導体界面に金属誘起準位(MIGS)の存在や、界面の無秩序状態もしくは合金相による界面準位の存在についても調べる必要がある。今後、工場や発電所などの限られた箇所ではなく、様々な環境下で日・週単位でモニタリング可能な放射線検出素子を開発するためには、これらの界面準位と放射線検出特性との関係を明らかにする必要があり、CdTe-電極界面状態を詳細に分析する手法の開発を目的とする。

## 3. 研究の方法

(1) 各種電極材料によるショットキーダイオードの作製

In/CdTe/Pt, Al/CdTe/Pt, Ti/CdTe/Pt, Mg/CdTe/Pt 素子を作製し、そのショットキー電気的特性、放射線検出特性の評価を行う。

(2) ショットキー障壁高さの評価

作製した素子についてショットキー障壁高さの評価を行う。界面準位の影響について調べる。

(3) 電流同時 AFM による表面状態の評価

各種表面処理を施した試料について、表面の局所的な電気的特性について評価を行う技術を開発する。

## 4. 研究成果

(1) 各種ショットキーダイオードの電気的特性及び放射線検出特性<sup>8)</sup>

図1に、Mg, Al, Ti, CNiをショットキー電極として作製した素子の電流-電圧特性を示す。図よりいずれの素子においても良好な整流性が見られるが、Mg電極の場合に逆方向電流が少し高めになる傾向が見られる。理論的にはMg電極の方がショットキー障壁は大きくなるため、逆方向電流も抑えられるはずだが、逆の傾向を示した。これは界面準位その他、Mgが酸化しやすい等の影響がでたと考えられる。

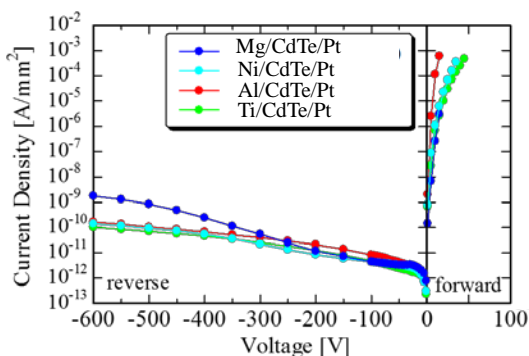


図1. 各試料の電流-電圧特性.

次に各素子の放射線検出特性を図2に示す。図より、全ての素子において<sup>241</sup>Amの検出ピークの半値幅が2 keV以下になり(3%以下)、市販の素子(~5%)と比べても同等以上の特性を示している。これは、図1において、良好な整流性を示しているため、高い電圧をかけてもリーク電流を抑制することに成功しているためと考えられる。図3に、半値幅の測定時間依存性を示す。Tiをショットキー電極として用いた場合には、時間と共に半値幅が増大するポラリゼーション現象が確認されるが、Mg, Al, Niを用いた場合、この時間内では比較的ポラリゼーションが抑えられていることがわかる。この特性と電気的特性との関連は必ずしも明確ではなく、今後調べる必要があると考えている。

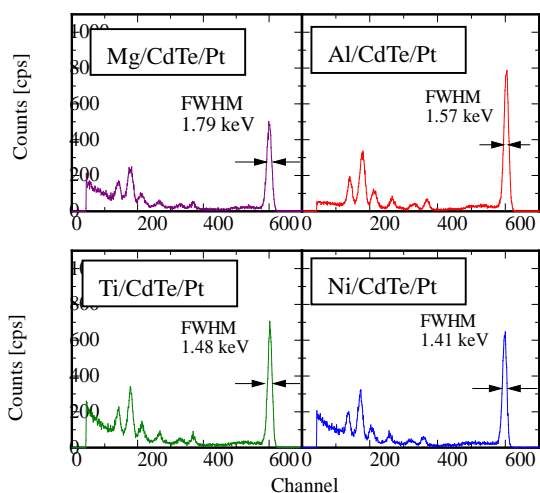


図2. 各試料の放射線検出特性 (印加電圧 500 V, 放射線源 <sup>241</sup>Am).

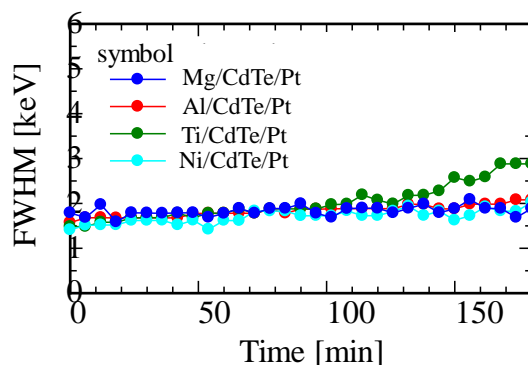


図3. 半値幅の計測時間依存性.

(2) ショットキー障壁高さの評価<sup>8)</sup>

作製した素子を恒温槽内に設置し、温度を-15°Cから50°Cまで変化させて、電流-電圧特性の温度依存性を測定した。このデータをもとにして、リチャードソンプロットを行い、ショットキー障壁高さの評価を行った。その結果を表1にまとめて示す。

表1. 各試料のショットキー障壁高さ.

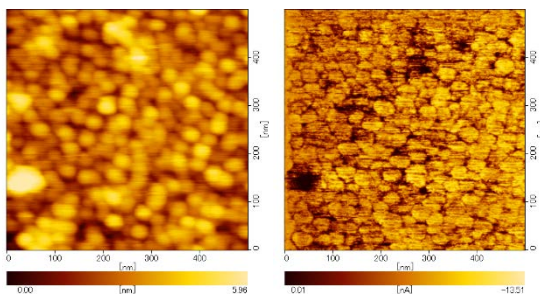
電極材料	障壁高さ (実測値)	障壁高さ (理論値)
Al	0.784 eV	1.44 eV
Ti	0.781 eV	1.39 eV
Ni	0.799 eV	0.57 eV
Mg	0.760 eV	2.06 eV

表より、仕事関数が異なる材料(Mg:3.66 eV, Ti:4.33 eV, Al:4.28 eV, Ni:5.25 eV)を電極としているにもかかわらず、障壁高さが0.76-0.80 eVとなり、明確な差は見られなかった。いずれの試料においても理論値とは大きな差があることがわかった。これは、電極-半導体界面に金属誘起準位(MIGS)の存在や、界面の無秩序状態もしくは合金相による界面準位の存在界面準位によるフェルミのピンギングが起きているためと考えられる。しかし、電気的特性及びEDXの表面分析では、表面全体の状態を反映した結果しか得られず、どこでこのようなピンギングが生じるような層が形成されているのか、必ずしも明確にはできなかった。そこで、局所的な電気的特性を測定するために電流同時AFMによる表面観察を行った。

(3) 電流同時AFMによる表面状態の評価<sup>9)</sup>

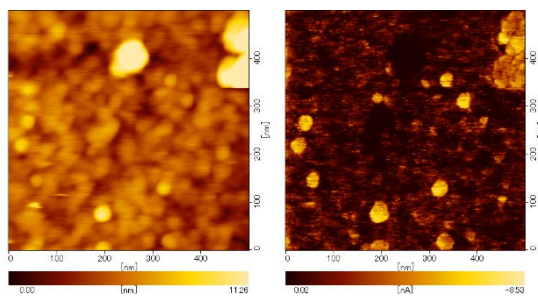
図4に、電流同時AFMにより測定した形状像並びに電流像を示す。試料はHeプラズマ処理を施した表面について測定した。形状像では、表面は数十nmとの粒子状のもので覆われていることが分かる。また、電流像と比較すると、粒子状の箇所では電流は比較的流れやすいが、粒界においては像が暗く、電流が流れにくいことが分かる。このように、表面の

電気的な特性は一様でない事が明らかになった。また、表面処理による違いをみるために、硫黄処理をした表面についても電流同時 AFM による計測を行った。図 5 にその形状像及び電流像を示す。図より、He プラズマ処理を施したものより不明瞭ではあるが、粒子状のものに表面が覆われていることがわかる。しかし、電流像と比較すると、全体的に電流が流れにくくなっていることがわかる。これまでに、硫黄処理を施した試料では表面に CdS 層ができることを報告しているが、今回の特性はこの CdS 層が、比較的導電性の低い表面層を形成している事を示唆している。これは、プラズマ処理を施した試料や硫黄処理を施した試料では、電気的特性及び放射線検出特性が改善されることを報告してきたが、今回の得られた結果より、その改善の機構は処理によって異なる可能性があることが示唆された。これまで XPS や EDS による組成分析で、両表面処理により、表面の Te リッチ層が除去されることを明らかにしてきたが、今後、局所的な電気的特性が素子の特性に与える影響を調べる必要がある。また、適切な条件で硫黄処理をして作製した試料では、日単位での計測が可能となるが、今回の表面測定結果より、試料表面全体が一様な電気的特性を持つ CdS 層で覆われることが必要である可能性が示された。今後プラズマ処理においても、一様な表面状態を得る手法を開発する必要があると考えられる。



(a)形状像 (b)電流像(3.5V 印加)

図 4. He プラズマ処理を施した試料の電流同時 AFM 像



(a)形状像 (b)電流像(5V 印加)

図 5. 硫黄処理を施した試料の電流同時 AFM 像

<引用文献>

- ①H. Toyama, A. Higa, M. Yamazato, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, pp. 8842-8847, 2006.
- ②M. Yamazato, A. Higa, et al., Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 45, pp. L1263-1265, 2006.
- ③M. Yamazato, T. Yamauchi, R. Ohno, A. Higa, 2008 IEEE NSS and MI Conference Record, pp. 246-249.
- ④山里将朗, 比嘉晃, 渡久地實, 大湾育美, 大野良一, 放射線, Vol. 33, pp.165-169, 2007.
- ⑤M. Yamazato, T. Yamauchi, R. Ohno, A. Higa, 2008 IEEE NSS and MI Conference Record, pp. 246-249.
- ⑥S. Ishikawa, S. Takeda, H. Odaka, T. Tanaka, T. Takahashi, K. Nakazawa, M. Yamazato, A. Higa, S. Kaneku, Jpn. J. Appl. Phys., Vol. 46, pp.6043-6045, 2007.
- ⑦M. Yamazato, I. Mizuma, A. Higa, Diamond and Related Materials, Vol. 19, pp. 695-698, 2010.
- ⑧町田香奈子, CdTe 結晶面上への Mg 電極形成と特性評価, 琉球大学理工学研究科修士学位論文, 2014 年.
- ⑨江崎麦, CdTe(111)Te 面上へのショットキー電極形成における表面処理の影響, 琉球大学理工学研究科修士学位論文, 2015 年.

5. 主な発表論文等

(研究代表者、研究分担者及び連携研究者には下線)

[雑誌論文] (計 1 件)

1. M. Yamazato, M. Ezaki, A. Higa, “Effect of Plasma Treatment on the Formation of Schottky Contacts on CdTe Surface for Radiation Detector”, Proceedings of ISEHD2014, P27(4 ページ), 2014, 査読無

[学会発表] (計 4 件)

1. 江崎麦, 山里将朗, 比嘉晃, 硫黄処理した CdTe 結晶表面状態の分析, 琉球大学工学部・沖縄高専学生研究発表会, 2013 年 1 月 24 日, 沖縄工業高等専門学校
2. 町田香奈子, 山里将朗, 比嘉晃, CdTe 結晶上への Mg 電極形成とその評価, 第 74 回応用物理学会秋季学術講演会, 2013 年 9 月 19 日, 同志社大学
3. 江崎麦, 山里将朗, 比嘉晃, CdTe 上へのショットキー電極形成における表面処理の影響, 第 75 回応用物理学会秋季学術講演会, 2014 年 9 月 18 日, 北海道大学
4. M. Yamazato, A. Higa, “Effect of treatment on the formation of Schottky contacts on CdTe surface for radiation detector”, ISEHD2014, Okinawa

[図書] (計 0 件)

[産業財産権]

○出願状況 (計 0 件)

名称 :

発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
国内外の別：

○取得状況（計 0 件）

名称：  
発明者：  
権利者：  
種類：  
番号：  
出願年月日：  
取得年月日：  
国内外の別：

〔その他〕  
ホームページ等

## 6. 研究組織

### (1) 研究代表者

山里 将朗 (YAMAZATO, Masaaki)  
琉球大学・工学部・教授  
研究者番号：10322299

### (2) 研究分担者

( )

研究者番号：

### (3) 連携研究者

( )

研究者番号：