

令和 3 年 6 月 8 日現在

機関番号：32621

研究種目：基盤研究(B) (一般)

研究期間：2018～2020

課題番号：18H01480

研究課題名(和文) レドックス型固体電離箱の探求と無給電ワイヤレス放射線センサーへの応用

研究課題名(英文) Redox-type solid-state ionization chambers and their application to zero-biased wireless radiation sensors

研究代表者

中岡 俊裕 (Toshihiro, Nakaoka)

上智大学・理工学部・教授

研究者番号：20345143

交付決定額(研究期間全体)：(直接経費) 13,400,000円

研究成果の概要(和文)：高線量でも動作しコンパクトかつワイヤレス化も可能な、新しい動作原理に基づく放射線センサーを提案、原理動作を目指し、Agカルコゲナイドにおいて、線によるAg拡散に起因する可逆な抵抗変化と不可逆な抵抗変化の双方を観測した。2 kGy/hの高線量下において4%程度の可逆な抵抗変化をリアルタイム測定し、センシング可能であることを実証した。複素インピーダンス測定とTOFSIMS, TEM観察, 電子線回折を駆使した分析結果をふまえ、動作メカニズムのモデルを提案した。送受信距離3.5 mのアクティブタイプのワイヤレスセンサーを試作し、動作を実証した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

本研究における放射線検出は、線照射時のAgの異常拡散による導電性領域形成に主に基づく。これまでは、線照射に対する不可逆な変化のみ注目されドシメータとして研究されてきたが、本研究ではGe-Sb-Te系アモルファス薄膜においてin-situなリアルタイム測定を行い、可逆な抵抗変化を初めて見出し、リアルタイムセンサとして動作することを実証した。本素子は抵抗変化型であり無給電で動作する。バッテリーなどは不要であるので放射線耐性が高く、駆動時間の制限がなく、メンテナンスにも有利である。アクティブ型のワイヤレスセンシングを実証することでその有望性を示した。

研究成果の概要(英文)：We proposed a new real-time radiation sensor based on a new operating principle, which can operate at high doses, is compact, and can be wirelessly operated. We have measured the reversible resistance change of about 4% in real time at a high dose of 2 kGy/h. We proposed a model of the operation mechanism, on the basis of the results of complex impedance measurement, TOF-SIMS, TEM, electron diffraction measurements. A prototype of an active wireless sensor with a transmission range of 3.5 m was fabricated, and its operation was demonstrated.

研究分野：半導体デバイス

キーワード：放射線センサ 異常拡散 電気化学反応 カルコゲナイド 抵抗変化

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

福島原子力発電所の事故以来、食品、がれき中の放射能濃度や空間線量など、放射能、放射線の測定が非常に重要になっていた。特に、原子力発電所のプール、核燃料サイクル、また、放射線治療において高線量率(\geq kGy/h)に対応するモニタ、センサーが求められていた。しかしながら、従来の線量率モニタで高線量率に対応できるものは少なく、メンテナンスの必要性、価格、量産性の問題などがあり、ニーズに十分には未だこたえられていなかった。

本研究では、カルコゲナイドの線照射時の Ag の異常拡散に着目し、このメカニズム解明及び新しい放射線センサーとしての有望性実証を目指した。このカルコゲナイド中の Ag 拡散の研究歴史は古く、電磁気学で有名な M. Faraday による 1834 年の Ag_2S の研究まで遡る。光や電場印可により促進されることが知られているが、特に線照射については実験データも限られておりメカニズムの詳細は未解明であった。放射線センサーとしては Ge-Se 系 (Ge_xSe_{1-x}) アモルファス薄膜が同原理の高線量下におけるドシメータ(積算型放射線センサー)として注目され活発に研究されていた[例えば、A. Mahmud et al., IEEE Trans. Nuc. Sci. (2016)]。しかしながら線照射に対し、不可逆な変化のみであり、リアルタイム測定はなされていなかった。

2. 研究の目的

本研究は Ge-Sb-Te 系アモルファス薄膜を用いて、(i)リアルタイムセンサーとしての動作が期待できる可逆な抵抗変化を観測すること、(ii)動作メカニズムのモデルを構築すること、(iii)ワイヤレスセンサーを試作し高線量でも動作するシンプルな構造の放射線センサーとしての有望性を実証すること、の3つを目的とする。

3. 研究の方法

(1) 線に対する不可逆な変化

SiO_2 絶縁層を持つ Si 基板上に、RF マグネトロンスパッタリングにより GeTe、Sb を添加した $Ge_2Sb_{2.5}Te_5$ などのアモルファス薄膜を成膜し、フォトリソグラフィと電子ビーム(EB)蒸着により Ag 電極を作成した。放射線(線)照射を東京工業大学の施設で実施した。素子をサイドブレース型パッケージにマウントし、ユニバーサル基板に実装し、コバルト線源からの距離で線量を調整した。不可逆な抵抗変化を照射前後の抵抗値を比較して調べ、飛行時間型二次イオン質量分析(TOF-SIMS)、電子顕微鏡観察、電子線回折の分析によりメカニズム探求を行った。これにより、Ag 拡散の程度、構成原子、構造を調べた。

(2) 線に対する可逆な変化

線照射下の in-situ なリアルタイム(DC)抵抗測定を行った。GeTe および $Ge_2Sb_{2.5}Te_5$ を用いて、2 kGy/h 程度の線照射を行い、照射による抵抗変化を観測した。結果を素子作成にフィードバックし、より明瞭、安定な抵抗変化を得た。さらに、線照射下における in-situ な交流インピーダンス測定を可能とするジグ、測定系を構築し、LCR メータを用いて交流インピーダンス測定を行った。等価回路を用いて、フィッティングし、パラメータを抽出した。以上の結果を踏まえて、メカニズムのモデルを構築した。

(3) ワイヤレス線検出

アクティブ型のワイヤレス検出を行った。素子の抵抗変化を電圧制御発振器(VCO)による周波数変化に変換し、送信アンテナユニットから 2.4 GHz 帯のマイクロ波を送信し、線量が非常に低い離れた地点にて受信アンテナユニットを用いて受信し、周波数変化をスペクトラムアナライザで測定した。

4. 研究成果

(1) 線に対する不可逆な変化

まず線照射前後の抵抗値を比較し、不可逆な抵抗変化を調べた。電極間隔 60 μ m の素子では吸収線量 1 kGy の線照射により、1G 程度から 1~10M 程度へと 2 桁以上の抵抗減少を観測した。1 kGy 以上の吸収線量では緩やかに抵抗値が上昇した。TOF-SIMS により、この抵抗減少が Ag の拡散および Ag-Te 化合物形成によるものであること、緩やかな抵抗増加が Ge 酸化物、Te 酸化物形成によるものであることを突き止めた。よりミクロなスケールに着目し、電子顕微鏡、電子線回折により調べたところ、Ag と GeTe の電気化学反応により Ge-Te のナノスケール相分離が生じており、Ge のアモルファス層、 Ag_2Te の微結晶が形成されることがわかった。分析結果から、不可逆な Ag の拡散について以下のようなモデルを提案した。Ag が拡散する際、Ge のサイトに入りやすく、ダンダリングボンドを持つ Ge を形成しながら拡散が進んでいく。

残された Ge はアモルファス領域を形成し、その一部のダングリングボンドを持つ Ge は環境中の酸素と結合し、Ge 酸化物を形成し、抵抗が増加する。これらの過程で Te も結合が切れることになり、主に Ag と結合し Ag_2Te を形成する。この拡散現象はカルコゲナイドの組成に依存する。特に Sb を添加するとこの拡散がより一様かつ高速になり、比較的均一かつ広い Ag の導電性領域を形成した。さらに線量を増大させると線による Ge-Te 結合の直接の破断が生じ、Ag が拡散していない領域においても Ge 酸化物と Te 酸化物が形成される。このため抵抗はさらに増大した。

(2) 線に対する可逆な変化

線照射下の in-situ なリアルタイム (DC) 抵抗測定を行った。当初 Ag 電極のみを用いたが線量を増やすに従い、Ag 拡散が促進され、いずれ Ag 電極自身が欠けていくという問題があった。この解決のため、Ag 上部に Pt を成膜し、安定した繰り返し動作を可能とした。GeTe 上に間隔 $10\mu\text{m}$ のシンプルな横型 Ag/Pt 電極を持つ素子では、 2kGy/h の照射に対し、 80k 程度の抵抗が約 5% 可逆に変化した[図 1 (a)]。線照射時に抵抗が減少し、照射中断により回復する。櫛歯電極を持つ素子では、 2kGy/h の照射に対し、 10k 程度の抵抗が約 4% 可逆に変化した[図 1 (b)]。本手法によるはじめてのリアルタイムセンシングの実証である。繰り返し測定すると、徐々に抵抗が不可逆に増大した。前述の分析からこれは線誘起酸化であることがわかっており、封止により酸化防止を行えば、より安定した動作が得られるという知見を得た。

次に、線照射下における in-situ な交流インピーダンス測定を行い、複素インピーダンスにおいても可逆と不可逆双方の変化を観測した。界面抵抗と Debye タイプの RC 回路との直列からなるシンプルな等価回路により、よくフィッティングできた[図 2(a)]。このフィッティングにより、可逆な変化において、早い成分と遅い成分に明確に分離できる[図 2(b)]。Rp に見られる遅い成分の時定数は DC 測定で得られた抵抗変化の時定数とほぼ同一であり、同一起源と考えられる。母体 Ag-GeTe の交流伝導の実部に起因しており、Ag の移動、ネットワークの組み換えを含む導電性領域形成により母体 Ag-GeTe の抵抗がこの時定数で変化していると考えられる。一方、早い成分は界面抵抗 Rs と母体交流伝導の虚部 (静電容量 Cp) にあられる。アモルファスカルコゲナイドでは荷電欠陥が交流伝導に寄与することが知られている。線照射 2 回目以降はシンプルな可逆な変化をしており、荷電欠陥へのキャリアトラップにより説明できる。線照射 1 回目特有の変化は Ag 拡散が荷電欠陥生成を伴うこと、2 回目以降は同じ経路で拡散が起きるため新たな欠陥生成は生じないこと、を示唆している。

(3) ワイヤレス 線検出

本素子の無給電抵抗変化型である利点を生かして、アクティブ型のワイヤレス検出を行った。図 3 に実験系を示す。素子は 2kGy/h の高線量率下に設置した。本素子は抵抗変化型であり無給電で動作する。バッテリーなどは不要であるので放射線耐性が高く、駆動時間の制限がなく、メンテナンスにも有利である。本研究は最初のデモンストレーションであるため無線部分は既

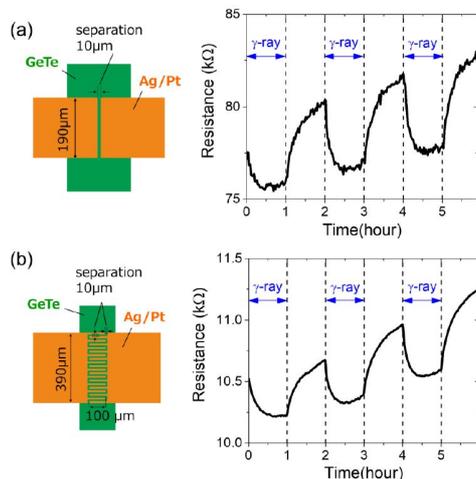


図 1: (a)シンプルな横型電極および(b)櫛歯電極を持つ素子における線照射に対する可逆な抵抗変化

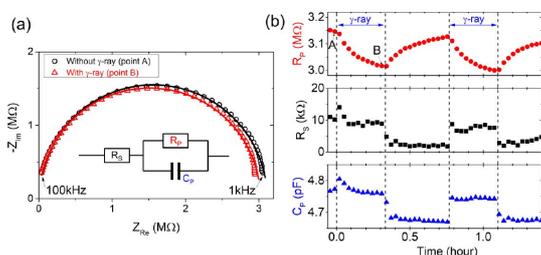


図 2: 間隔 $100\mu\text{m}$ の Ag/Pt 電極を持つ GeTe 素子における (a)複素インピーダンススペクトル, (b)等価回路を用いた得た Rp, Rs, Cp のガンマ線照射による変化

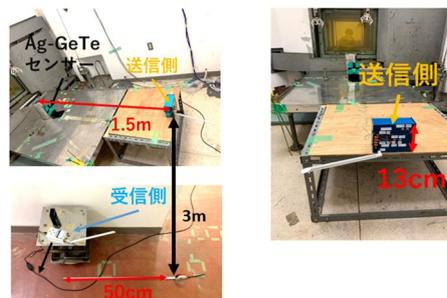


図 3: 本研究により開発した Ag-GeTe センサーを用いた高線量下のワイヤレスガンマ線検出実証の様子。センサーは 2kGy/h のガンマ線を受け、 1.5m のケーブルで接続された送信アンテナユニットから 2.4GHz 帯のマイクロ波を送信し、道のりで 3.5m 離れた受信アンテナユニットにて受信、検出した。

存のアクティブ型を用いた。素子から 1.5 m のケーブルで接続された送信アンテナユニットから 2.4 GHz 帯のマイクロ波を送信し、線量が非常に低い離れた地点にて受信アンテナユニットを用いて受信、検出した。送信部での線量率は約 10.3 Gy/h であり、オペアンプなどアクティブ素子にかかる線量率は、鉛シールドにより約 3.4 Gy/h まで低減させている。線の検出には電圧制御発振器(VCO)による周波数変化を用いた。すなわち、線により本素子の抵抗が変化し、I-V 変換により電圧が変化し、VCO により発振周波数が変化する。この周波数で発振しているマイクロ波を電力増幅器で増幅し、アンテナで送信、3.5 m 離れた地点で電波を受信アンテナで受信、ハンディタイプのスペクトラムアナライザにて周波数変化を測定した。2 kGy/h の線照射によって、受信したマイクロ波の周波数は 2397 MHz から 2406 MHz へ変化した。これは素子部の抵抗が線により 16.5 k Ω から 16.2 k Ω へ変化したことに対応している。また、M Ω 程度の素子を用いても同様にワイヤレス検出を確認している。このように、周波数変化で線照射をワイヤレスシステムで検出した。

(4)まとめ

本研究では Ge-Sb-Te 系アモルファス薄膜において in-situ 測定を行い、線による Ag 拡散に起因する可逆な抵抗変化と不可逆な抵抗変化の双方を観測した。2 kGy/h の高線量下において 4-5%程度の可逆な抵抗変化をリアルタイム測定し、センシング可能であることを実証した。複素インピーダンス測定により、その解明を進め、Ag 拡散誘起荷電欠陥を含む電性領域形成を提案した。さらに送受信距離 3.5 m のアクティブタイプのワイヤレスセンサを試作し、動作を実証した。これまでリアルタイム放射線センサーとして使用されていない新しい材料を用いた、高線量下で利用できる、シンプルな構造のセンサーとして、その有望性を実証できたと考えている。

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計6件（うち査読付論文 5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 Park Hyoseong, Watanabe Tatsuya, Yoda Isao, Shohmitsu Yoshinori, Kawasaki Shigeo, Nakaoka Toshihiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Reversible and irreversible resistance changes for gamma-ray irradiation in silver-diffused germanium telluride	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 2111/1-11
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-020-03927-0	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 -

1. 著者名 Nakaya Kazuki, Nakaoka Toshihiro	4. 巻 2
2. 論文標題 Single-crystalline Ag ₂ Te nanorods prepared by room temperature sputtering of GeTe	5. 発行年 2020年
3. 雑誌名 SN Applied Sciences	6. 最初と最後の頁 1601/1-7
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s42452-020-03406-6	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 -

1. 著者名 Yusuke Imanishi, Toshihiro Nakaoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Direct measurement of "ready-made" cations in a Ge ₂ Sb _{3.4} Te _{6.2} film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 7072-7077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-019-03405-y	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 -

1. 著者名 Yusuke Imanishi and Toshihiro Nakaoka	4. 巻 54
2. 論文標題 Direct measurement of "ready-made" cations in a Ge ₂ Sb _{3.4} Te _{6.2} film	5. 発行年 2019年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 7072-7077
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-019-03405-y	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 -

1. 著者名 Yusuke Imanishi and Toshihiro Nakaoka	4. 巻 124
2. 論文標題 Room temperature growth of silver telluride nanorods by sputtering deposition	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Applied Physics A	6. 最初と最後の頁 664-1-664-6
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s00339-018-2099-y	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 -

1. 著者名 Yusuke Imanishi, Hitoshi Hayashi, and Toshihiro Nakaoka.	4. 巻 57
2. 論文標題 Spontaneous room-temperature formation of broccoli-like Ag-GeTe nanostructures assisting filamentary resistive switching.	5. 発行年 2018年
3. 雑誌名 Journal of Materials Science	6. 最初と最後の頁 12254-12264
掲載論文のDOI (デジタルオブジェクト識別子) 10.1007/s10853-018-2493-z	査読の有無 無
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11件 (うち招待講演 2件 / うち国際学会 0件)

1. 発表者名 中岡 俊裕, 渡部 達也, 朴 孝晟, 依田 功, 正光 義則, 川崎 繁男
2. 発表標題 GeSbTe薄膜におけるAgの電気化学反応 – ナノ構造形成から応用まで –
3. 学会等名 2020年第67回応用物理学会春季学術講演会 [13p-A201-5] (招待講演)
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Yifei Yin, Jiawen Xiang, Hyoseong Park, Hitoshi Hayashi Toshihiro Nakaoka
2. 発表標題 Amplification circuit using a frequency-multiplying Ge-Sb-Te thin film
3. 学会等名 第67回応用物理学会春季学術講演会 [14a-A407-6]
4. 発表年 2020年

1. 発表者名 Tatsuya Watanabe, Hyoseong Park, Isao Yoda, Yoshinori Shohmitsu, Shigeo Kawasaki, Toshihiro Nakaoka
2. 発表標題 Cyclic voltammetry and effect of gamma-ray irradiation in GeTe thin films with Ag electrodes
3. 学会等名 The 31th Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Toshihiro Nakaoka, Kazuki Nakaya, Tatsuya Watanabe, Hyoseong Park,
2. 発表標題 Electrochemical reaction between Ag and GeTe forming single crystalline Ag ₂ Te nanorods
3. 学会等名 The 31th Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS (招待講演)
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hyoseong Park, Tatsuya Watanabe, Isao Yoda, Yoshinori Shohmitsu, Shigeo Kawasaki, Toshihiro Nakaoka
2. 発表標題 AC Impedance measurement under gamma-ray irradiation on GeTe thin films
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会 [19p-PA7-8]
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡部 達也, 朴 孝晟, 依田 功, 正光 義則, 川崎 繁男, 中岡 俊裕
2. 発表標題 GeTe薄膜におけるサイクリックボルタンメトリーとガンマ線照射の影響
3. 学会等名 2019年第80回応用物理学会秋季学術講演会 [19p-PA7-9]
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 渡部 達也 , 朴 孝晟 , 依田 功 , 正光 義則 , 川崎 繁男 , 中岡 俊裕
2. 発表標題 Ag/Pt電極を用いたGe-(Sb)-Te薄膜におけるガンマ線照射に対する可逆な抵抗変化
3. 学会等名 2019年 第66回応用物理学会春季学術講演会 [10p-W833-11]
4. 発表年 2019年

1. 発表者名 Hyoseong Park, Tatsuya Watanabe, Isao Yoda, Shigeo Kawasaki, and Toshihiro Nakaoka
2. 発表標題 Gamma-ray irradiation induced effects on GeTe thin films,
3. 学会等名 The 30th Symposium on Phase Change Oriented Science PCOS 2018 [P-3],
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 Kazuki Nakaya and Toshihiro Nakaoka,
2. 発表標題 Kazuki Nakaya and Toshihiro Nakaoka, GeTe nanowire growth at room temperature by RF magnetron sputtering
3. 学会等名 The 30th Symposium on Phase Change Oriented Science, PCOS 2018[P-5]
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 中谷 和希、今西 祐典、山口 瑛太、中岡 俊裕
2. 発表標題 気相法によるGeTeナノワイヤの結晶成長
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会 [19p-231A-6]
4. 発表年 2018年

1. 発表者名 朴 孝晟、依田 功、川崎 繁男、中岡 俊裕
2. 発表標題 Ge-(Sb)-Te薄膜におけるガンマ線照射による抵抗変化のリアルタイム測定
3. 学会等名 2018年第79回応用物理学会秋季学術講演会 [19p-231A-7]
4. 発表年 2018年

〔図書〕 計0件

〔産業財産権〕

〔その他〕

上智大学教員データベース https://rscdb.cc.sophia.ac.jp/Profiles/70/0006956/profile.html Research map https://researchmap.jp/read0076935/ 上智大学教員教育研究情報データベース http://rscdb.cc.sophia.ac.jp/Profiles/70/0006956/profile.html

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
連携研究者	川崎 繁男 (Kawasaki Shigeo) (40266367)	国立研究開発法人宇宙航空研究開発機構・宇宙科学研究所・教授 (82645)	
連携研究者	林 等 (Hayashi Hitoshi) (70634963)	上智大学・理工学部・教授 (32621)	

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