

令和 6 年 6 月 18 日現在

機関番号：34324

研究種目：基盤研究(C)（一般）

研究期間：2021～2023

課題番号：21K12525

研究課題名（和文）ペロブスカイト半導体による放射線検出器の開発

研究課題名（英文）Development of a radiation detector based on perovskite semiconductors

研究代表者

佐藤 敏幸（Sato, Toshiyuki）

京都医療科学大学・医療科学部・教授

研究者番号：70395218

交付決定額（研究期間全体）：（直接経費） 2,700,000円

研究成果の概要（和文）：高感度、高空間分解能の放射線検出器の実現のため、読み出し基板に直接成膜可能なハライドペロブスカイト材料に着目し、晶析法による厚さ1mmの成膜手法を確立した。あらかじめMAPbI₃ペロブスカイトの微結晶を析出させた溶液を基板上に滴下し、晶析することで均一な多結晶厚膜の作成が可能となった。作成した厚さ1mmのペロブスカイト膜のX線検出特性として、電流モードによるX線感度を評価した。また、検出特性の安定化のために電荷注入阻止層や、感度向上のための添加材の検討を行い、検出器の実用化のための課題に対し新たな解決手法・技術を開発した。

研究成果の学術的意義や社会的意義

高感度、高空間分解能の放射線検出器を実現するため、ハライドペロブスカイトによる放射線検出器の要素技術の確立に取り組んだ。本研究で得られた成膜、暗電流低減、高感度化の手法を発展させることによりCCDの分解能とCdTeの感度を兼ね備えた検出器が実現でき、高性能マイクロX線CTやX線位相イメージング装置の発展に寄与することができる。これらの新たな非破壊検査装置は、新規材料の研究開発への貢献が期待でき、学会、産業界への波及効果は大きいものと考えられる。

研究成果の概要（英文）：In order to realize a radiation detector with high sensitivity and high spatial resolution, we focused on a halide perovskite material that can be deposited directly on the readout substrate. We established a method for depositing a film with a thickness of 1 mm using the crystallization method. By dropping a solution containing precipitated MAPbI₃ perovskite microcrystals onto a substrate and crystallizing it, it became possible to create a uniform polycrystalline film. The X-ray detection characteristics of the perovskite film with a thickness of 1 mm were evaluated in current detection mode. In addition, we investigated charge injection blocking layers to stabilize detection characteristics and additives to improve sensitivity. As above, we developed new methods and technologies to solve problems for practical use of detectors.

研究分野：半導体工学、放射線検出器、放射線計測

キーワード：放射線検出器 有機・無機半導体 ペロブスカイト半導体 結晶成長 晶析

様式 C - 19、F - 19 - 1、Z - 19 (共通)

1. 研究開始当初の背景

新規材料開発の現場では、X線非破壊検査による微細構造の観察や、軽元素材料の観察が求められていた。樹脂の接合面の観察や、炭素繊維系複合材料(CFRP)の配向性評価などに、低エネルギーのマイクロX線CTやX線位相イメージングなどの新たな非破壊検査手法の適用の期待が高まっていた。これらの装置を実現するためには高空間分解能、高感度のX線検出器が必要であったが十分な性能を持つものはなかった。

2. 研究の目的

光学 CCD 並みの空間分解能と CdTe 放射線検出器の感度を兼ね備えた放射線検出器を実現することを目的として、CCD や MOS 型の読み出し基板上に直接高感度 X 線光電変換膜を成膜することを目指した。X 線光電変換膜材料として新たな太陽電池の材料として期待されているハライドペロブスカイトに着目し、検出器作成の課題を解決し、X 線検出特性の評価を行うことを目的とした。

3. 研究の方法

ハライドペロブスカイト材料として高感度が期待できる MAPbI_3 に着目し、検出器作成の課題解決に取り組んだ。

- (1) 晶析法により基板上へ厚さ 1mm の成膜手法を確立する。
多チャンネル検出器を作製するには、チャンネルごとの感度バラツキを低減するために、均一な結晶粒を持った多結晶膜を作製する必要がある。広視野化のための大面積成膜、高感度化のための厚膜化を可能とする粒径のばらつきを抑えた成膜方法を目指した。
- (2) 晶析法で作製した材料の X 線検出特性を評価する。
作製した膜の X 線検出器特性を評価した。検出能力を比較するため、CdTe 結晶検出器と特性の比較を行った。
- (3) 暗電流抑制のために最適な電荷注入阻止層を探索する。
多チャンネル検出器を作製するためには隣接電極間の暗電流の低減が必要である。基板からの電荷注入と隣接電極間の暗電流の低減が可能な材料を選択し、特性を評価した。
- (4) 膜質改善を行う。
成膜時に膜質改善のための材料を添加し、効果の確認を行った。

4. 研究成果

(1) 晶析法による成膜

溶媒と結晶形態の関係⁽¹⁾

結晶粒径の均一化を図るため、ペロブスカイト溶液の溶媒組成と結晶成長の関係を調べた。 MAPbI_3 のペロブスカイト膜は表 1 の有機溶媒を単体あるいは混合し、沃化鉛と沃化メチルアンモニウムを溶解しペロブスカイト溶液を作成した。それぞれの溶液を加熱し、晶析した結晶を評価したところ、有機溶媒の種類によって半導体膜の結晶性と表面状態が大きく変わることがわかった。薄膜太陽電池で一般的に使用される DMSO や DMF は針状の結晶成長がみられ、GBL や GVL では微小な単結晶が析出した。これらの有機溶媒は表 1 に示すように極性の指標となる Gutmann のドナー数、アクセプター数^(2,3)が異なっている。沃化鉛と沃化メチルアンモニウムは溶液中では有機溶媒と結合し、前駆体を形成している⁽⁴⁾。前駆体中のイオンと有機溶媒の結合状態の強さによって、結晶化の速度が変化するため、良好な結晶を得るための溶媒組成が、太陽電池用薄膜と X 線厚膜作製時で異なるものとなっている。NMP と GVL の混合溶媒を使用することで、図 1 に示す 100 μm 前後の膜厚で表面が平坦な多結晶膜を得ることができた。また図 2 に示すように膜の X 線回折からは結晶形態は正方晶であることがわかった。溶液量を増やし、さらなる厚膜化を行うと膜中に針状結晶が形成されることがわかった。これは、厚膜化のために溶液量が増えると、溶液表面から結晶化がおり、溶媒の蒸発が妨げられ、正常な晶析とならないものと推測している。さらなる厚膜化のためには単純な晶析法ではない、新たな手法が必要なこととなった。

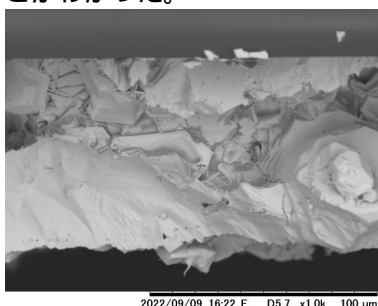


図 1 NMP・GVL 混合溶媒を用いて作成したペロブスカイト膜の断面 SEM 像

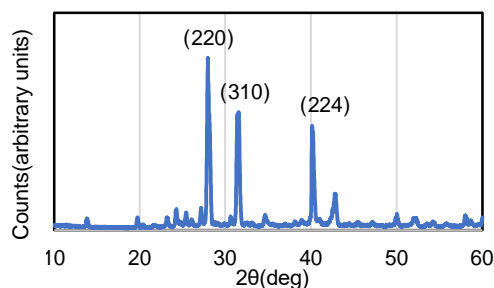


図 2 NMP・GVL 混合溶媒を用いて作成したペロブスカイト膜の X 線回折

表 1 実験に使用した溶媒とそれらのドナー数とアクセプター数^(2,3)

Solvent	Donor number	Acceptor number
Dimethyl sulfoxide (DMSO)	29.8	19.3
N,N-Dimethylformamide (DMF)	26.6	16
γ -Butyrolactone (GBL)	18	17.3
γ -Valerolactone (GVL)	23.4	13.8
N-Methylpyrrolidinone (NMP)	27.3	13.3

微結晶分散溶液による成膜⁽⁵⁾

前項で述べたように、溶液滴下による晶析では成膜できる膜厚は 100 μm 程度が限界であることが分かった。放射線検出器への展開を考えると 1mm 程度の膜厚が必要となるため新たな成膜手法を開発した。微結晶をペースト状にし、ブレード法で厚膜を作製した報告⁽⁶⁾があるが、本研究ではあらかじめ微結晶を析出させた溶液を基板の上に滴下し、晶析法によってペロブスカイト膜の厚膜化を図った。GVL 溶媒に沃化鉛と沃化メチルアンモニウムを溶解しペロブスカイト溶液を作成し、この溶液を 90 $^{\circ}\text{C}$ 4 時間加熱保持することで微結晶分散溶液を作製した。開口径 8mm ϕ 、厚さ 1mm の Si ゴムを ITO 基板 (20mm 角) 上に貼り付け、この中に微結晶分散液を滴下保持し、加熱することで結晶化を行った。図 3 のように得られた膜中に多数の空隙が生じていることがわかったため、空隙を埋めるために分散液滴下後、溶媒が蒸発した時点で別途調整したペロブスカイト溶液を追加塗布した。追加塗布した溶液は成膜中のペロブスカイト膜の空隙そって染み込み、結晶化する。図 4 にこの手法によって作成した厚さ 1mm のペロブスカイト膜の断面 SEM 像を示す。追加の溶液の塗布によって結晶粒の境界が再溶融し、空隙が少ない均一な膜となったと考えている。膜密度は追加溶媒なしが 1.73g/cm³ であり、追加溶媒ありでは 2.72g/cm³ となった。単結晶の密度⁽⁷⁾4.15g/cm³ と比べるとまだ小さいが、結晶粒径をさらに均一にし、成膜時の結晶粒の充填率を上げることでさらなる膜密度の向上が図られると考えている。

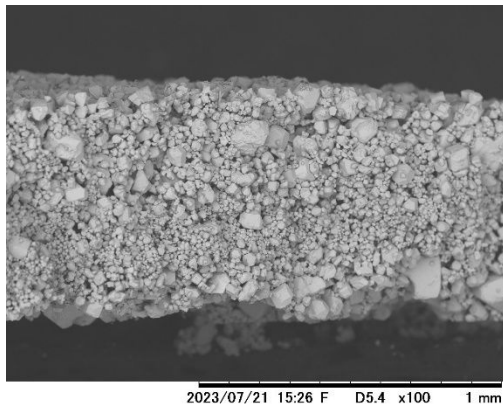


図 3 微結晶分散溶液で作製したペロブスカイト膜の断面 SEM 像

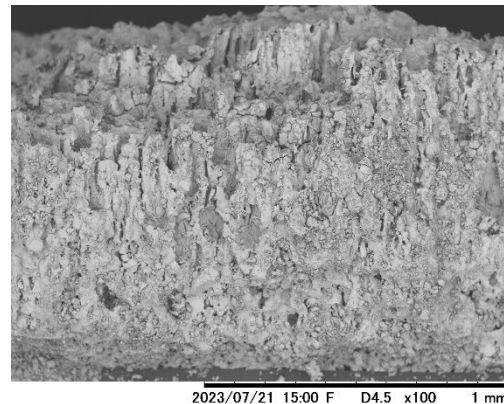


図 4 微結晶分散溶液で成膜後、追加溶媒を塗布したペロブスカイト膜の断面 SEM 像

図 5、6 に追加溶媒滴下無しと、有りの X 線回折を示す。追加溶媒滴下によって若干配向性が上がるがそれほど大きな変化ではない。微結晶分散溶液で晶析した膜は成膜初期の無配向の微結晶を核として晶析により結晶粒が大きくなった多結晶膜であることがわかる。

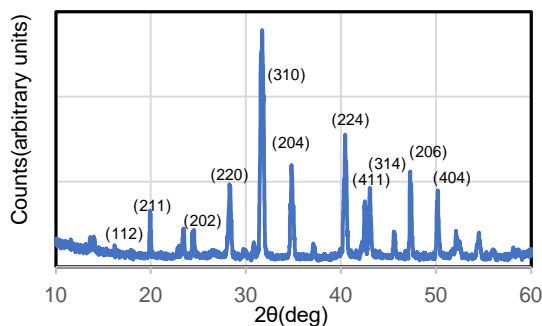


図 5 微結晶分散溶液で成膜した膜の X 線回折

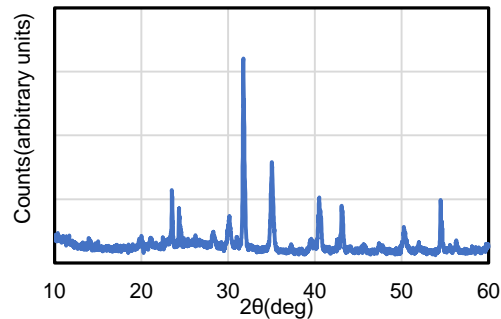


図 6 追加溶媒滴下によって密度向上を図った膜の X 線回折

(2) X 線検出特性の評価⁽⁵⁾

の項で述べた手法により基板を ITO として膜厚 1mm のペロブスカイト膜を成膜し、表面

にカーボン電極を形成し、検出器を作製した。表 2 に検出器の X 線検出特性の測定条件を示す。図 7 には管電圧 40kV、図 8 には 70kV の X 線検出特性を検出器に印加するバイアス電圧を変化させて測定した結果を示す。いずれのバイアス電圧でも出力電流は直線的に変化し、その傾きから -60V 印加時の感度は 40kV の管電圧で $737 \mu\text{C}/(\text{Gycm}^2)$ 、70kV の管電圧で $858 \mu\text{C}/(\text{Gycm}^2)$ となった。図 9 に管電圧 70kV 時の正負バイアスでの感度の比較を示す。60V 印加時の感度が $17 \mu\text{C}/(\text{Gycm}^2)$ ととなり、負バイアス印加に比べ低いことがわかる。図 10 に作成した検出器の電流電圧特性を示す。光照射時に負バイアスの電流が大きく、基板からの電荷の注入により、検出器の X 線感度が正負のバイアスで大きく異なる原因と推測される。

厚さ 1mm の CdTe 放射線検出器をバイアス電圧 200V で動作させた時、40kV の感度は $827 \mu\text{C}/(\text{Gycm}^2)$ とペロブスカイト検出器とほぼ同等であった。一方 70kV の感度は $2469 \mu\text{C}/(\text{Gycm}^2)$ とペロブスカイト検出器より低く、ペロブスカイト膜の密度が低いためと考えている。

表 2 X 線検出特性評価条件

管電圧(kV)	管電流(mA)	フィルター	SID(m)	照射線量($\mu\text{Gy/s}$)
40	2 ~ 20	Al 3mm	1.5	16 ~ 162
70	2 ~ 20	Al 3mm	1.5	61 ~ 617

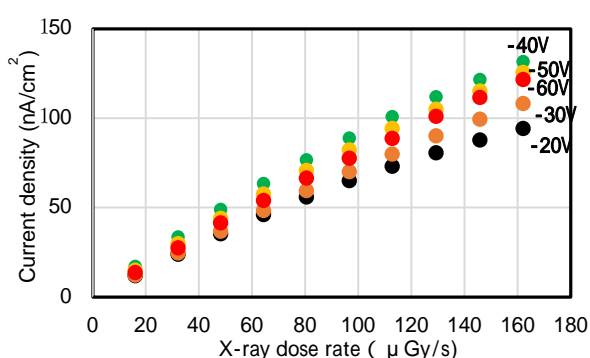


図 7 管電圧 40kV 時の X 線検出特性

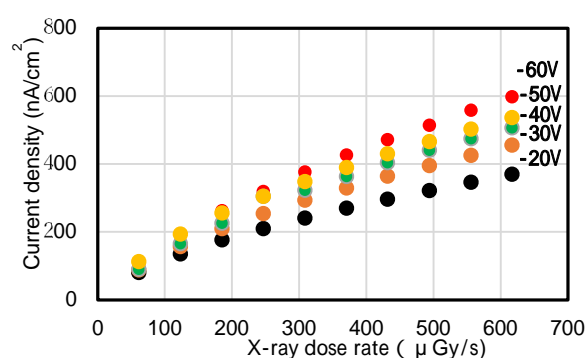


図 8 管電圧 70kV 時の X 線検出特性

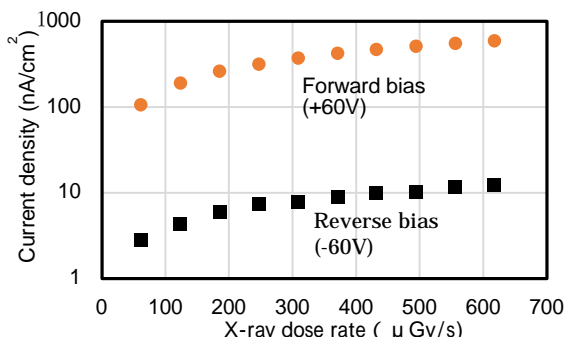


図 9 管電圧 70kV 時の正負バイアスの X 線検出特性の比較

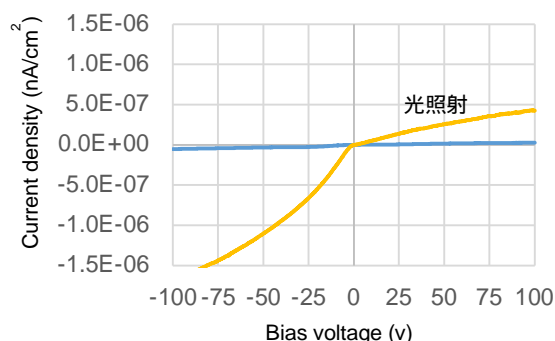


図 10 検出器の電流電圧特性の比較

(3) 電荷注入阻止層⁽⁸⁾

印加する電圧の極性によって光電流および X 線の感度が大きく異なっており、基板からの電荷注入を抑える必要がある。多チャンネルの検出器においては、電荷注入阻止層は基板からの電荷注入阻止だけではなく、ボケのない画像を得るために隣接画素間のリーク電流を抑制する機能も必要である。高抵抗であり、撮像管の電荷注入阻止層に使用されている三硫化アンチモン (Sb_2S_3)⁽⁹⁾ 膜に着目し、ペロブスカイト放射線検出器に導入し、その特性評価を行った。成膜時のプロセス条件の変化を排除し、 Sb_2S_3 層の効果を評価するため同一基板上に Sb_2S_3 層の有無の素子を作製した。約 20mm の ITO 基板の半面に電子ビーム蒸着装置によって膜厚約 $5 \mu\text{m}$ の Sb_2S_3 膜の成膜を行った。成膜した Sb_2S_3 膜は X 線回折よりアモルファスであることがわかった。作製した基板の ITO と Sb_2S_3 層のそれぞれ約 6mm の領域に微結晶分散溶液を滴下し加熱を行い、膜厚約 1mm の MAPbI₃ ペロブスカイト多結晶膜を作製した。それぞれの領域の暗電流と光照射時の電流電圧特性を図 11 に示す。 Sb_2S_3 層上に成膜したものは ITO 上に直接成膜したものに比べ、負バイアスの暗電流が減少していることがわかる。また、光照射の特性を比較すると ITO 上に成膜したものは負バイアスと正バイアスの光電流が大きく異なっているのに対し、 Sb_2S_3 層上へ成膜したものは負バイアスと正バイアスでほぼ同等の光電流となっていることがわかる。この結果より Sb_2S_3 層によって ITO 基板からの電荷の注入が阻止されたものと考え

ることができる。膜厚 1mm 開口 8 mm のデバイスを作製して特性を評価した。管電圧 70kV、照射線量率 617 μ Gy/s の条件で X 線を照射し、負バイアス印加時の X 線応答を図 1 2 に示す。Sb₂S₃ の成膜によっても X 線の時間応答特性には変化はない。一方、出力電流値が下がり、電荷注入が阻止されていることがわかる。バイアス電圧 -60V 感度を(2)項の方法で測定すると、Sb₂S₃ 膜無しが 858 μ C/(Gy cm^2) であるのに対し、Sb₂S₃ 膜有では 144 μ C/(Gy cm^2) となり、光電流の測定結果とおなじく電荷注入が抑えられ感度が低下していることが確認できた。

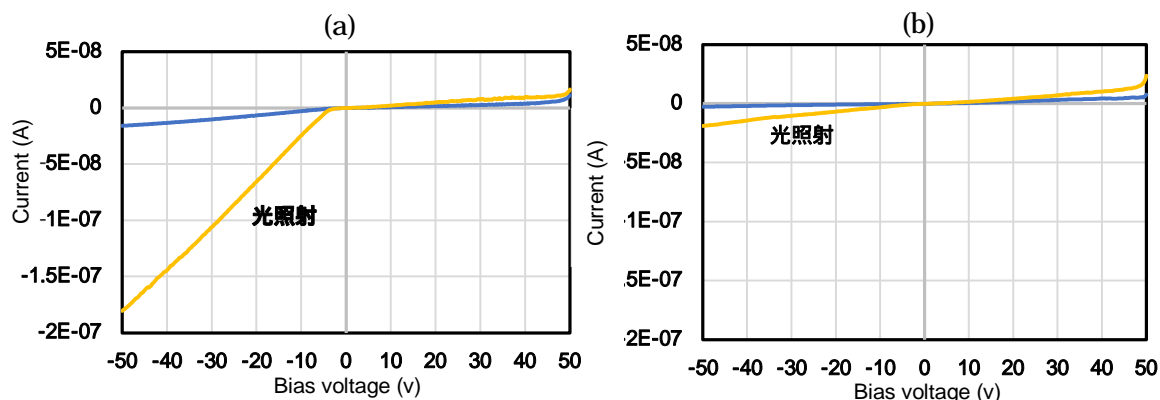


図 1.1 Sb₂S₃ 膜有無による電流電圧特性の比較 (a) Sb₂S₃ 膜無 (b) Sb₂S₃ 膜有

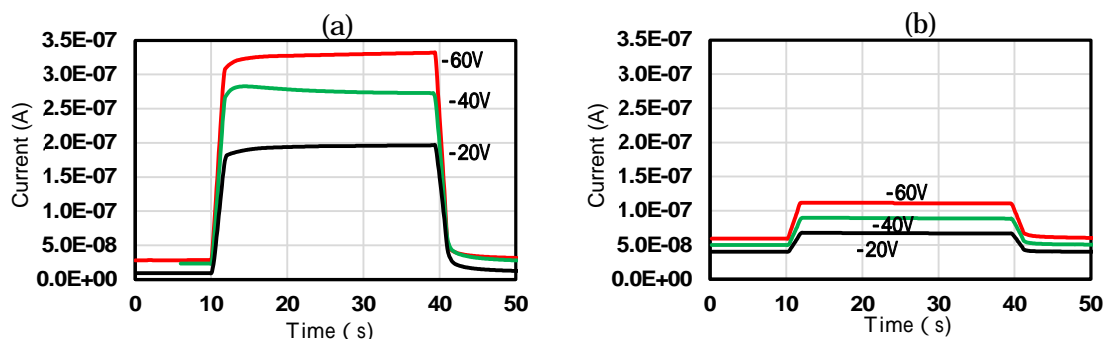


図 1.2 Sb₂S₃ 膜有無による X 線の応答特性 (a) Sb₂S₃ 膜無 (b) Sb₂S₃ 膜有

(4) 膜質の改善

ペロブスカイト太陽電池では、欠陥の不活性化や耐久性向上のため添加剤の塗布が行われている⁽¹⁰⁾。添加剤の一種であるアニリンが作製した多結晶膜の膜質の改善につながるかを確認した。アニリンを微結晶析出溶液作成時に従来組成の溶液 0.2ml に対し 20 μ l 添加し、成膜を行った。X 線管電圧 70kV とし、電荷注入が起きない正バイアス 120V の X 線感度の比較を図 1 3 に示す。図のグラフの傾きから、アニリン添加無しの感度が 31.9 μ C/(Gy cm^2) に対し、アニリン添加の感度が 83.6 μ C/(Gy cm^2) となり、アニリン添加により感度が向上することがわかった。添加量による感度の変化や耐久性向上の効果など、見極めていく必要がある。

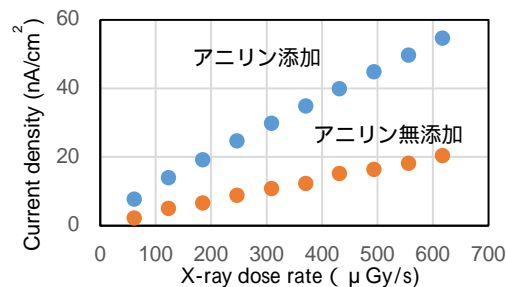


図 1.3 アニリン添加による X 線検出感度の向上

<参考文献>

- [1] 佐藤, 第 83 回応用物理学会秋季学術講演会, 21p-P14-7, (2022)
- [2] V. ゲートマン著, 大瀧仁志, 岡田勲訳, “ドナーとアクセプター 溶液反応の分子間相互作用”, 学会出版センター (1983)
- [3] T. Sekimoto et al., Cryst. Growth Des. 2020, 20, 2, 874–883
- [4] X. Deng et al., Coordination Chemistry Reviews 2020, 420, 213408
- [5] 佐藤 他, 第 84 回応用物理学会秋季学術講演会, 20p-P01-2, (2023)
- [6] Yong Churl Kim. et al., Nature, 550, 87-91, (2017)
- [7] Shreetu Shrestha, et al. Nature Photonics 11, 436-440, (2017)
- [8] 佐藤, 第 71 回応用物理学会春季学術講演会, 23p-P01-4, (2024)
- [9] 柴田幸男, “真空電子工学”, コロナ社, (1980)
- [10] Y. Zhou and I. Mora-Sero ed. Halide Perovskite Semiconductors, WILEY, (2024)

5. 主な発表論文等

〔雑誌論文〕 計0件

〔学会発表〕 計3件（うち招待講演 0件 / うち国際学会 0件）

1. 発表者名 佐藤 敏幸
2. 発表標題 放射線検出器作製のためのペロブスカイト半導体膜の厚膜化
3. 学会等名 第83回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2022年

1. 発表者名 佐藤 敏幸, 上門 美遥, 岡本 侑里香, 齋藤 凧沙, 白木 芙美, 古川 悠希
2. 発表標題 晶析法で作成した放射線検出器用ペロブスカイト膜の特性評価
3. 学会等名 第84回応用物理学会秋季学術講演会
4. 発表年 2023年

1. 発表者名 佐藤敏幸
2. 発表標題 ペロブスカイト放射線検出器用電荷注入阻止層の検討
3. 学会等名 第71回応用物理学会春季学術講演会
4. 発表年 2024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
---------	---------