

# 新規半導体シンチレータの開発

所属：奈良先端科学技術大学院大学 物質創成科学領域

助成対象者：柳田 健之

共同研究者：

## 概要

シンチレータは医学やセキュリティに用いられている放射線検出器の主要デバイスである。従来は絶縁体母材と発光中心を組み合わせた物質が利用されてきたが、本研究では高速応答が可能でかつ高発光量が期待される新規半導体シンチレータの創出を目的とする。具体的にはパワー半導体として研究が盛んな酸化ガリウムに微量元素ドーピングを行った結晶を作製し、その光物性とシンチレーション特性を垂直統合的に評価する。希土類、n型・p型ドーピング、 $ns^2$ イオンドーピング等を行った結果、Sn添加  $Ga_2O_3$  が最も良好な特性を示すことが分かり、無添加  $Ga_2O_3$  の約5倍のシンチレーション発光量を示した。

## abstract

Scintillators are main devices for radiation detectors used in medical and security applications. Generally, scintillators are insulator materials doped with a small amount of dopant for the emission center. In this study, we will develop novel semiconductor scintillator to expect higher emission intensity and faster timing property. In the present work, we dope some elements to  $Ga_2O_3$  which has attracted much attention as a semiconductor for power devices, and evaluate optical and scintillation properties. We doped rare-earth ions, elements for n/p-type doping, and  $ns^2$  ions and find that Sn-doped  $Ga_2O_3$  showed the best scintillation performance among

the samples tested in the present work. The scintillation light yield of Sn-doped Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub> was around 5 times large as that of the undoped one.

## 研究内容

### 【背景】

シンチレータは PET や X 線 CT といった医療、空港の荷物検査器などに代表されるセキュリティ装置、宇宙や素粒子と言った高エネルギー物理学で用いられている放射線検出器の性能を決定する重要な材料である。一般的な検出器においては、放射線がシンチレータに吸収されると当初の放射線エネルギーに応じた紫外可視光子が発生し、それらを光電変換素子で電子に変換し、適切な電子回路での信号処理を行った後に人間が認識可能なデータとして記録される。近年ではデータ処理回路の性能向上、さらに様々な用途での放射線照射量（対人間の場合は被ばく量）低減を目的に、高速なシンチレータが求められる傾向がある。ここ 20 年程度で用いられてきたシンチレータは、絶縁体母材結晶に 0.1-1% 程度の不純物を添加し、人工的に発光中心を形成するタイプの蛍光体が多い。最も広く用いられているものは、Ce<sup>3+</sup>や Pr<sup>3+</sup>を賦活剤として利用するシンチレータである。これらは発光波長が予測しやすく、発光量も高い材料が得られることが多い反面、量子論的な制約より蛍光減衰時定数（検出器の応答速度に直結する物性）が、限界でも数十ナノ秒程度となり、現在の放射線検出器の高速応答性を律速する最大の要因となっている。

そこで本研究では、これより一桁早い蛍光減衰時定数を有する超高速なシンチレータの開発を目的とする。超高速性を具現化するには、従来型の発光中心添加型では困難であるため、私は半導体シンチレータの開発を企図し、Ga<sub>2</sub>O<sub>3</sub>に着目した。半導体シンチレータの場合は、発光エネルギー準位間での遷移確率が高いため、原理的に数ナノ秒程度の高速な蛍光減衰時定数が得られると予測されている。また母材と発光中心の間でのエネルギー輸送プロセスが存在しない為、絶縁体母材 + 発光中心型のシンチレータに比べ、発光効率も高いと考えられている。

半導体シンチレータは 2000 年代前半に米国にて提唱され[1]、CdS、ZnO 等の有名な半導体を中心に探索が行われてきている。最新の研究では、これらの内で ZnO は数ナノ秒の蛍光減衰時定数と明瞭なパルス波高値スペクトルが得られる一方で、放射線の検出効率を高めるために必須となる数ミリから数センチのバルク単結晶を得る事が困難である、とい

うところまでが明らかとなっている。私が着目した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  はバルク体を作製することが比較的容易であり、かつ市販品の無添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を用いた評価でパルス波高値解析が可能となる明瞭な光電吸収ピークの検出が確認され、発光量も約 16000 ph/MeV と算出された [2]。しかしながら市販品は放射線計測用に開発されたものではなく、また蛍光減衰時定数にも数百ナノ秒の遅い成分が含まれるなど、特性が最適化されたものではない。そのため実際の検出器に用いるためには、合成条件や微量元素置換による低速成分の抑制など、基礎研究的な面で検討すべき余地が大きい。

### 【目的および実験方法】

本研究では、フローティングゾーン (FZ) 法を用いて単結晶酸化  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  を合成し、その光物性やシンチレーション特性の評価までを、垂直統合的に行う。性能目標としては、検出器として用いる際に十分な発光量である 10000 ph/MeV 以上を有し、かつ 5 ns よりも高速である事とする。

サンプルのバルク単結晶は、FZ 炉を用いて作製する。FZ 法においては、高純度原料粉末を破碎し、微量添加元素と混合後、静水圧プレスにて棒状に整形し、それを 1300-1400 度前後で一晩焼結してセラミックス棒を得る。このセラミックス棒を一部熔融・徐冷する事で単結晶を得る。

得られたサンプルに対しては、透過・反射率、ラマンスペクトル、真空紫外から近赤外域までの広い波長域における Photoluminescence (PL)、PL 蛍光減衰時定数評価を行い、バンドギャップ内のエネルギー準位情報を中心に、基礎物性を把握する。これらは全て研究室の設備を利用する一方で、分子科学研究所 UVSOR にてシンクロトロン放射光実験を行い、バンドギャップ以上のエネルギー準位情報を把握する。

光物性評価の後は、放射線励起時の発光スペクトル評価 (シンチレーション) の評価を行う。さらに熱蛍光や輝尽蛍光などのドシメータ用蓄積型蛍光特性の評価も行う。さらに研究室の保有する各種放射線源を用い、光電子増倍管とアセンブリして検出器プロトタイプを構成し、放射線照射時の発光量及び蛍光減衰時定数を詳細に評価する。特性の良い材料を見出した場合には、微量添加元素の最適値探索、もしくは共添加等を試行する事で更なる発光の高特性化を行う。

### 【結果と考察】

図 1 には本研究で作製した、各種イオン添加型  $Ga_2O_3$  単結晶を示す。図 1 の左上に示すように、多くは  $4-5 \text{ mm}\Phi \times$  数 cm 程度のサンプルを得ることが出来る。 $Ga_2O_3$  は強い劈開性を示す為、劈開性を利用して数  $\text{mm}^3$  程度のサンプルを得て、それらを用いて各種特性の評価を行った。

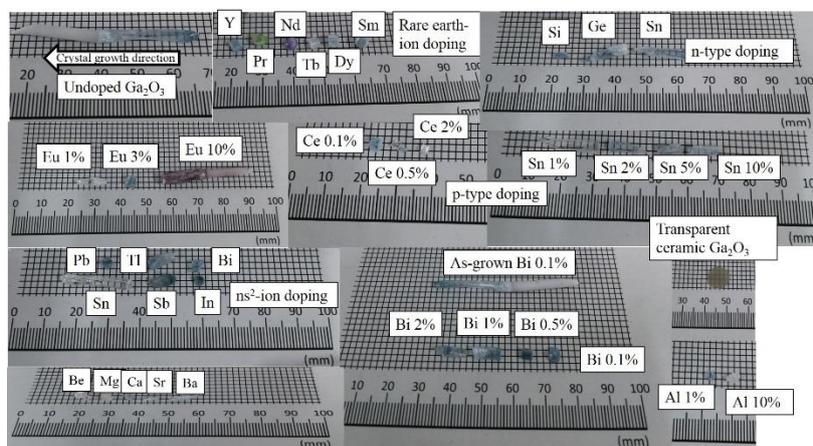


図 1 FZ 法を用いて作製した各種イオン添加  $Ga_2O_3$  単結晶。

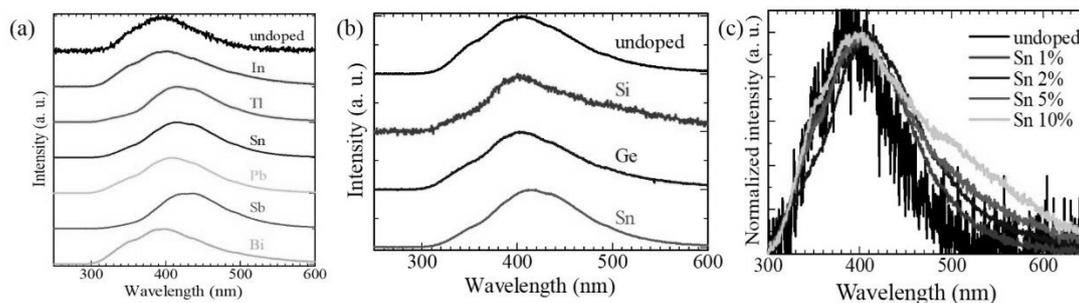


図 2 X 線を照射して励起した (a)  $ns^2$  イオン添加、(b) 四価陽イオン添加、(c) 異なる濃度の Sn を添加した  $Ga_2O_3$  のシンチレーション発光スペクトル。

図 2 には X 線を照射して励起した際のシンチレーション発光スペクトルの例を示す。(a) は  $ns^2$  イオンを添加した際のものであるが、添加元素種によって発光ピーク波長のシフトが観測された。 $Ga_2O_3$  の発光は、Ga や 0 欠陥に伴うものが知られており、それらが異種元素の添加によって影響を受けた分と、 $ns^2$  イオンからの発光が合わさってこのような発光スペクトルの変化が生じたと考えられる。(b) は四価の陽イオン ( $Si^{4+}$ ,  $Ge^{4+}$ ,  $Sn^{4+}$ ) を順に添加した場合の結果であるが、ここではスペクトル形状の変化はあまり観測されなかった。そのため添加元素のイオン半径といった物理的な大きさよりは、添加種の電荷による影響、すなわち何らかの電荷補償に伴う欠陥挙動の変化が、微量元素添加型  $Ga_2O_3$  においては支配的であることが分かる。(c) では添加イオン種を固定して ( $Sn^{4+}$ )、その濃度変化

をさせた。規格化して比較したところ、発光波長のピーク自体はほとんど変化していない事が分かるが、一方で 500-600 nm 前後の発光強度が添加量に比例して大きくなっていることがうかがえる。この発光成分は、他の計測結果（ページの都合上掲載していない）と合わせて考察したところ、 $\text{Sn}^{2+}$  による発光の可能性が高いと考えられる。そのため小濃度添加では、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に固有の Ga や O 欠陥に伴う発光が影響を受け、一定量以上を添加すると、添加元素そのものの発光が観測されてくると考えられる。

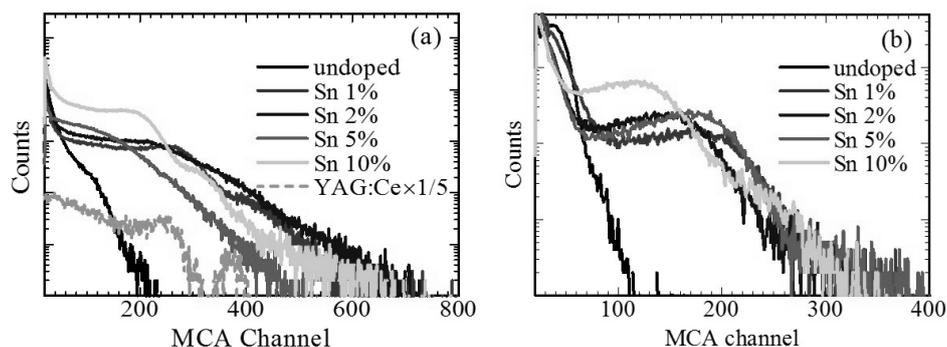


図 3 異なる濃度の Sn を添加した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に (a)  $^{137}\text{Cs}$  からの 662 keV ガンマ線、(b)  $^{241}\text{Am}$  からの 5.5 MeV  $\alpha$  線を照射した際のパルス波高値スペクトル。

図 3 にはシンチレーション検出器特性として、異なる濃度の Sn を添加した  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  に (a)  $^{137}\text{Cs}$  からの 662 keV ガンマ線、(b)  $^{241}\text{Am}$  からの 5.5 MeV  $\alpha$  線を照射した際のパルス波高値スペクトルを示す。既述のように、 $\text{Ga}_2\text{O}_3$  は劈開性が激しく、研究室レベルでは研磨が困難であったため、劈開面を利用して計測を行ったところ、ガンマ線を照射した際には明瞭な光電吸収ピークの観測が出来なかった。そのためコリメートが容易な  $\alpha$  線源を導入し、これを用いて計測を行ったところ、(b) に示すように明瞭な全吸収ピークを観測する事が出来た。無添加サンプルと発光量を比較したところ、Sn 2% 添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  がおよそ 5 倍程度の発光量を示すことが明らかとなった。一方でこれらのシンチレーション蛍光減衰時定数を評価したところ、主成分が十数ナノ秒となっており、我々が本研究で見出した最速のもの (4~5 ns) より遅くなってしまった。

#### 【まとめと今後の課題】

本研究では発光量が 10000 ph/MeV 以上、蛍光寿命が 5 ns 以内を目標として研究を行ったが、組成によって個別には達成可能であるものの、両立する組成を発見するにはまだ試行が必要であるという結論となった。一方で実用性を考えた場合、十数ナノ秒の応答速度でも十分であるため、Sn 添加  $\text{Ga}_2\text{O}_3$  が非常に有望である事が明らかとなった。今後の課

題として、 $Ga_2O_3$  はアニールによって大幅に特性が変化することが知られているため、その検討を行う事である。本研究ではドーピング（化学組成）に着目して検討を行ったが、Sn 添加  $Ga_2O_3$  でアニールを行う事で、さらなる高特性を達成できる可能性がある。また発光準位を有する遷移金属の添加は考えていない為、シンチレータのみならず一般的な半導体型の蛍光体への応用も考えた場合には、興味深い結果が得られることが期待される。

最後に本研究は住友電工グループ社会貢献基金によって行われた。ここに深く謝意を表す。

#### 引用文献

- [1] Derenzo et al., Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 486 214 (2002)
- [2] Yanagida et al., Appl. Phys. Exp., 9 042601 (2016)

#### 本助成に関わる成果物

##### [論文発表]

1. Scintillation and optical properties of Sn-doped  $Ga_2O_3$  single crystals, Y. Usui, D. Nakauchi, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, **T. Yanagida**, Journal of Physics and Chemistry of Solids, 117 36-41 (2018).
2. Comparative study of scintillation properties of  $Ga_2O_3$  single crystals and ceramics, Y. Usui, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, **T. Yanagida**, J. Lumin., 200 81-86 (2018).

##### [口頭発表]

該当なし。

##### [ポスター発表]

1. Scintillation, PL and TL properties of  $Ga_2O_3$  single crystals and ceramics, Y. Usui, T. Kato, N. Kawano, G. Okada, N. Kawaguchi, **T. Yanagida**, The 13th International Workshop on Ionizing Radiation Monitoring, 2-3, Dec., Oarai (2017).
2. Sn 添加  $Ga_2O_3$  結晶シンチレータの開発, 白井雄輝, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, **柳田健之**, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
3. 酸化ガリウム単結晶およびセラミックスのシンチレーション特性評価, 白井雄輝, 加藤匠, 岡田豪, 河口範明, **柳田健之**, 第 65 回応用物理学会春季学術講演会 3/17-20, 早稲田大 (2018).
4. FZ 法によって作製した Sn 添加  $Ga_2O_3$  単結晶の放射線応答特性, 白井雄輝, 中内大介, 岡田豪, 河口範明, **柳田健之**, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).
5. Floating Zone 法により作製した第二族元素添加  $Ga_2O_3$  単結晶のシンチレーション特性, 白井雄輝・岡田豪・河口範明・**柳田健之**, セラミックス協会 2018 年年会 3/15-17 東北大 (2018).

##### [その他]

1. “Gallium Oxide: Crystal Growth, Materials Properties, and Devices”, Springer (eds., M. Higashiwaki) 33. Scintillation properties (**T. Yanagida**, G. Okada, N. Kawaguchi) の執筆を依頼され、原稿提出済み。