



大干就是要学大庆，大搞群众运动，发扬“自力更生，艰苦奋斗，破除迷信，解放思想”的革命精神。

他们还在继续努力战斗，自己动手逐步改善实验条件，反复实践，不断提高探测器性能指标。

本刊上一期《半导体锗（锂）探测器低温装置的试制》一文介绍了这种探测器所需的低温装置，这里发表的是探测器的制备工艺。他们先进的思想和精神面貌，我们在这里说了几句，介绍给从事科研生产的同志们。

— \* — \* — \* — \* — \* — \* — \* — \* — \* — \* — \*

本文主要介绍用锂漂移方法制备单开端同轴锗（锂）[Ge(Li)]探测器的工艺及其主要性能的测试结果。试制成的探测器的灵敏体积为26—43厘米<sup>3</sup>，封装在真空度为 $3 \times 10^{-6}$ 毫米汞柱的低温装置中，在液氮温度（77°K）下使用。典型样品乙-4-5-1的灵敏体积为26厘米<sup>3</sup>，其工作偏压为1千伏，对<sup>137</sup>Cs 662千电子伏 $\gamma$ 射线能量分辨率为2.8千电子伏，峰康比为14，对<sup>60</sup>Co 1.33兆电子伏 $\gamma$ 射线能量分辨率为5.1千电子伏，峰康比为7.7。在25厘米处测得相对于 $3 \times 3$ 吋NaI(Tl)的效率分别为4.2%和3.4%，绝对效率分别为 $0.47 \times 10^{-4}$ 和 $0.2 \times 10^{-4}$ 。

## 一、引言

我们在独立自主、自力更生方针的指引下，发扬艰苦奋斗的精神，不靠进口，不等条件设备，自己动手制造电解扩散炉等工艺设备，在没有空调设备的普通实验室里，因陋就简采用电炉升温降湿，经过反复试验、不断摸索，初步试制成功单开端同轴锗（锂）探测器。

锗（锂）探测器是六十年代发展起来的一种新型半导体 $\gamma$ 射线和X射线探测器<sup>[1,2]</sup>。最先发展起来的是平面型锗（锂）探测器，为了在高分辨的基础上尽量提高探测效率，人们自1964年就制成了大体积单开端同轴锗（锂）探测器<sup>[3]</sup>。基于大体积、良好性能的锗单晶拉制成功，随着制备技术的不断提高及其相应电子学技术的不断进步，目前国外制成的同轴锗（锂）探测器的最大灵敏体积超过200厘米<sup>3</sup>，对<sup>60</sup>Co 1.33兆电子伏 $\gamma$ 射线的最好分辨率已小于1.8千电子伏，最大峰康比达50，相对效率已达到44.9%，测量能量范围从10千电子伏直到40兆电子伏以上<sup>[4-6]</sup>。在结构上有单开端、双开端、井型等各种型式。

由于锗（锂）探测器具有很好的能量分辨和相对高的探测效率等优点，因此在衰变纲图研究、内转换系数测定、核反应、短寿命核测量、活化分析、核燃料研究、矿井探测和原子核精细结构研究等方面获得了极其广泛的应用。

## 二、探测器制备原理及其结构特点

锂在锗中是一种施主杂质（电离能为0.093电子伏），能补偿受主杂质。锂又是一种很小的原子，其离子半径为0.6埃，而锗的晶格常数为5.64埃。因此，锂离子能在锗晶

格的间隙位置中存在和扩散。并且,在半导体锗中,锂比其它元素具有高的迁移率和低的电离能。在一段掺镱的p型锗单晶棒的侧面和一个端面扩散进锂,就会形成p-n结。当对p-n结加上反向电压时,在反向电场作用下,锂离子(锂在室温下是电离的)以很高的速度在晶格中由n<sup>+</sup>区(锂扩散区)向p区移动(称为离子漂移),并且逐渐补偿原材料中的受主杂质镱离子,形成一个高阻的补偿区(亦称本征区),这就是探测器的灵敏区(见图1)。当它受到γ射线作用时,就会产生光电子(光电效应)、康普顿电子(康普顿效应)和电子对(电子偶效应),上述电子运动产生大量的电子-空穴对,在外加电场(即探测器工作偏压)下被收集,得到的讯号经过放大后进行分析研究。

在漂移过程中,对于圆柱形同轴锗(锂)样品,锂离子在任意半径r处的漂移速度的计算公式<sup>[7]</sup>如下:

$$-\frac{dr}{dt} = \frac{\mu_T V}{r \log \frac{R_c}{r}} \quad (1)$$

式中 $\mu_T$ 是温度为T°C时的锂离子漂移迁移率,V是漂移偏压, $R_c$ 是圆柱形同轴锗(锂)样品半径。

由(1)式看出,增大漂移偏压V和漂移迁移率 $\mu_T$ (漂移迁移率与温度呈指数关系),亦即增加漂移偏压和提高温度就可以加快漂移。实际上,提高电压和增加温度都是有限制的。

由于高温漂移时形成大量的热产生载流子,它们在电场作用下,沿电场方向不均匀分布,于是在补偿区形成了较多的空间电荷。锂离子除了补偿受主杂质镱外,还必须补偿这些空间电荷,所以高温漂移的结果,使补偿区锂离子分布有一线性斜度<sup>[8]</sup>。在低温下,载流子热产生率降低,空间电荷很少。因此,必须进行低温漂移,以消除锂离子在高温漂移时产生的线性斜度,从而使样品补偿得比较充分。

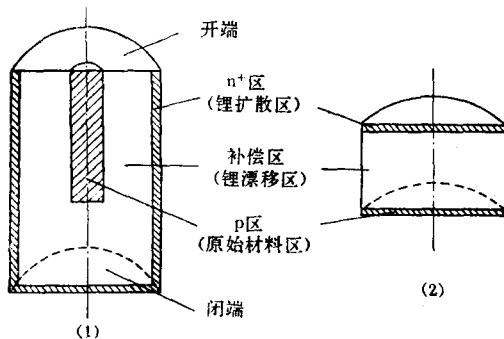


图1 同轴锗(锂)探测器及平面锗(锂)探测器结构图

(1) 同轴锗(锂)探测器; (2) 平面锗(锂)探测器。

型结构就可以得到比平面型结构大得多的灵敏体积。

同轴锗(锂)探测器除具有能量分辨率高,线性响应好等优良性能外,还有一个特点就是灵敏体积大,使其探测效率高,这是平面锗(锂)探测器所不可比拟的优越性。这一点对于一台实用的γ谱仪,特别是在测量超过几百千电子伏能量范围内的γ射线来说,是非常重要的。

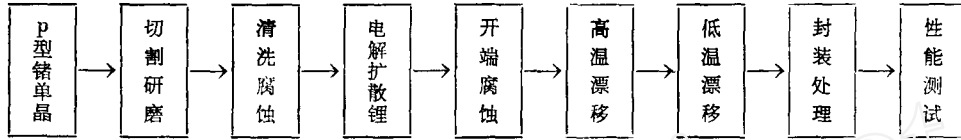
单开端同轴锗(锂)探测器及平面锗(锂)探测器的结构见图1。可以明显看出,在单晶直径相同、漂移深度(补偿区宽度)相同的情况下,只要延长单晶的长度,采用同轴

### 三、制备工艺

我们采用有色金属研究院提供的掺镱p型锗单晶,它是在氩气氛中用直拉法制成的。材料电阻率为25—35欧姆·厘米,少数载流子寿命大于300微秒,位错密度为2000—

3000/厘米<sup>2</sup>，单晶直径为 25—45 毫米（材料的杂质含量及其它参数未测试）。

制备的主要工艺过程如下：



**1. 切割研磨** 取<111>方向生长的单晶，根据所需灵敏体积的大小，选择合适的直径切成段，其长度应稍大于其直径。我们的样品一般约 50 毫米长。样品用金刚砂 280→302→303→M7 顺序研磨抛光，使各个表面平整光亮无划痕。

**2. 清洗腐蚀** 将抛光好的样品，用丙酮和去离子水在超声波作用下去油清洗，然后用硝酸加氢氟酸（体积比为 3:1）约 250 毫升腐蚀 5 分钟，随即用 2000—3000 毫升去离子水淬灭，然后再用去离子水超声波清洗，得到光亮而无划痕的表面。

**3. 电解扩散锂** 清洗腐蚀后的样品挂在如图 2 所示电解扩散炉上进行预热。当扩散炉内坩埚里的氯化锂和氯化钾（克分子比 LiCl:KCl=6:4，低共熔点为 352℃）熔液体达到 430℃时，将样品下降至全部被熔液浸没，随即以石墨坩埚为正极，样品为负极进行电解扩散。根据法拉第定律：

$$m = KIt, \quad (2)$$

式中  $m$  为电解析出的锂量， $K$  为物质的电化当量， $I$  为电解时的电流强度， $t$  为电解时通电的时间。因此控制电解时的电流强度  $I$  和电解时间  $t$ ，即可控制电解的锂量，使之合乎要求。

又因为扩散结（p-n 结）深度  $x_j$  与扩散系数  $D$  和扩散时间  $t$  存在如下关系：

$$x_j \propto \sqrt{Dt}, \quad (3)$$

当温度一定时（430℃）， $D$  为定值，控制扩散时间就可控制扩散深度。我们控制电解时电流密度为 40 毫安/厘米<sup>2</sup> 左右，电解扩散（扩散和电解是同时进行的）时间为 3 分钟。电解扩散完后，迅速将样品提升至坩埚上方，让其自然冷却。为了防止样品表面的锂被氧化，

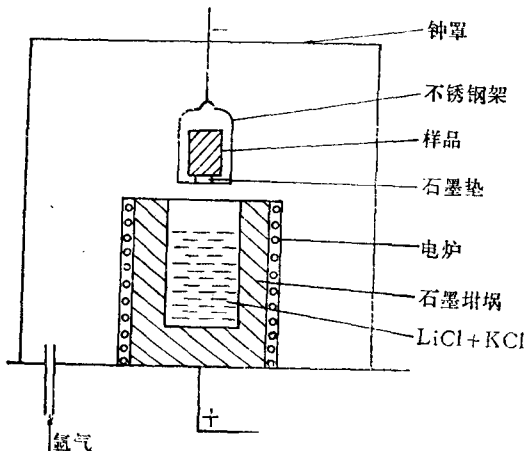


图 2 电解扩散炉示意图

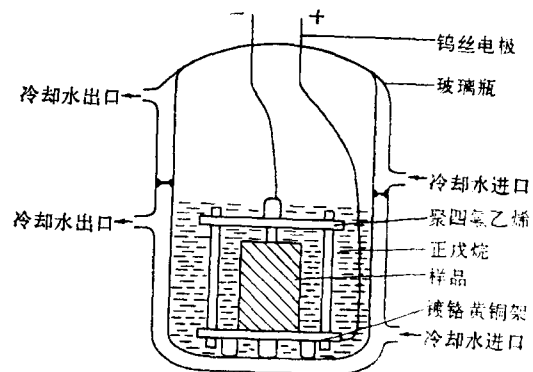


图 3 漂移装置简图

必须在电解前后通进氩气。注意样品升降温度的速度不能过快、过慢,以免碎裂或扩散深度过大。样品中锂的浓度通过四探针法<sup>[9]</sup>测量扩散层表面电阻率来确定,通常为0.1欧姆·厘米左右(相当于样品表面锂浓度为 $10^{17}$ /厘米<sup>3</sup>)就合乎要求,扩散深度用硫酸铜染色法<sup>[10]</sup>测量,一般为0.8毫米左右。

**4. 开端表面腐蚀** 样品经过锂扩散后,在 $n^+$ 层和开端中心镀镍作为电极,以保证良好的欧姆接触。用丙酮和去离子水超声波清洗干净,用聚苯乙烯胶保护侧面、闭端和P芯后,用 $\text{HF}:\text{H}_2\text{O}_2=1:1$ 溶液约250毫升,在冰点温度下腐蚀5分钟,用含65克氯化钙的水溶液1000毫升淬灭,静置5分钟,用2000毫升去离子水冲洗,剥胶,用去离子水超声波清洗干净,最后用氮气吹干,准备漂移。

**5. 高温漂移** 漂移是在装有正戊烷溶液的容器中进行的(见图3)。调节冷却水流量使正戊烷正常沸腾(约 $36^\circ\text{C}$ )来控制漂移温度,以达到基本上是恒温漂移。

为了防止P-n结被击穿,开始漂移时,加电压100伏左右,一般的同轴样品在200伏漂移时漏电流为10毫安/厘米<sup>3</sup>左右,漂移速度一般为5—7毫米/月,最快达到9.5毫米/19天。漂移深度用硫酸铜染色法测定。通常漂移到使P芯直径减小至8毫米左右为止。

由于锂的沉淀和漂移,使样品表面锂的浓度下降,电阻率增加,因此漂移一定时间以后,应注意测量被扩散表面的电阻率,若发现表面电阻率大于0.5欧姆·厘米时,需要重新电解扩散锂,然后再进行高温漂移,有的样品往往需要电解扩散锂多次和高温漂移多次,才能达到预定漂移深度的要求。

**6. 低温漂移** 将高温漂移成功的样品进行开端表面腐蚀后,在零下 $30^\circ\text{C}$ — $40^\circ\text{C}$ ,逐渐加偏压至1000伏进行漂移,当反向漏电流低于0.5毫安时,即可认为样品补偿比较充分,漂移成功。

**7. 封装处理** 样品封装前必须进行最后一次开端表面腐蚀处理。封装处理的好坏,对于探测器的最后性能有着决定性的影响。因为探测器在液氮温度下,其性能好坏直接与表面漏电流大小有关,而表面漏电流完全取决于表面处理所形成的表面状态。因此整个封装过程要求高清洁度、低湿度和好的腐蚀处理方法。如果开端表面有划痕,需要研磨,并且腐蚀处理时,需要严格而精心地控制腐蚀条件。我们采用上述开端表面腐蚀方法。处理好的样品装入真空低温装置中,使真空度达到 $3 \times 10^{-6}$ 毫米汞柱,并冷却到液氮温度( $77^\circ\text{K}$ ),测量其性能。

由于锂在锗中具有高的迁移率和低的电离能,性质非常活泼,在室温下容易扩散和沉淀,从而破坏补偿和使整流特性变差,因此封装时要求尽量缩短暴露于室温的时间。最后样品也必须在低温( $77^\circ\text{K}$ )和高真空下使用和保存,否则探测器性能会变坏。我们试制的单开端同轴锗(锂)探测器封装在垂直浴棒型低温装置中<sup>[11]</sup>。该装置液氮桶容积为35升,在空载情况下,液氮可保持28天,有负载时,液氮可保持两周以上。装置内部真空度可达 $3 \times 10^{-6}$ 毫米汞柱以上,探测器处的温度可达 $-191^\circ\text{C}$ ( $82^\circ\text{K}$ )以下。我们成功地封装在这种低温装置中的同轴锗(锂)探测器已保持了近一年而未见性能变坏。

## 四、探测器性能及其测试结果

### 1. 电容特性 单开端圆柱形同轴锗(锂)探测器电容近似公式为

$$C = \frac{\epsilon l}{2 \ln \frac{r_2}{r_1}} \quad (4)$$

式中  $\epsilon$  为介电常数,  $l$  为探测器本征区高度,  $r_2$  为探测器本征区外半径,  $r_1$  为探测器 P 芯半径。

我们试制的同轴锗(锂)探测器的电容一般为 20—30 微微法。测得探测器甲-2-4 的电容随反向偏压变化的特性曲线如图 4 所示。由图可见当偏压大于 300 伏时, 电容基本上达到饱和, 约为 40 微微法。

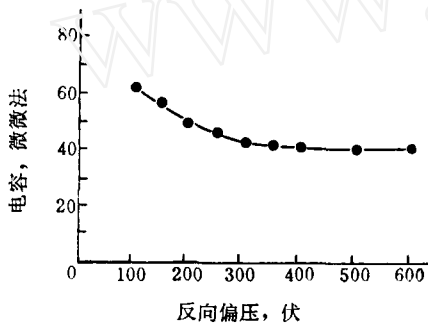


图 4 同轴锗(锂)探测器甲-2-4 的电容随反向偏压变化的特性曲线

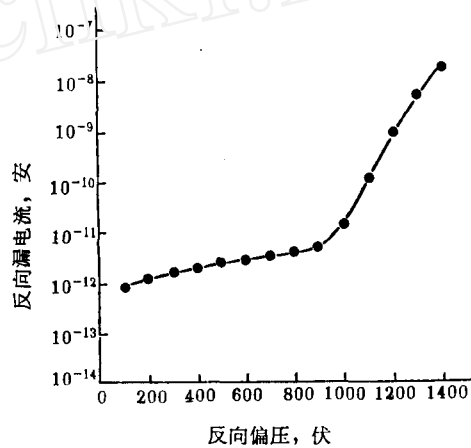


图 5 同轴锗(锂)探测器甲-2-4 的反向(伏-安)特性曲线  
(该探测器灵敏区厚度为 7 毫米)

**2. 反向漏电流** 探测器反向漏电流由扩散电流、体漏电流及表面漏电流三种成分组成, 通常后两者是主要的。但是, 在低温 77 °K 时, 体漏电流常可忽略不计, 表面漏电流则与封装处理的表面状态有关。一般它随电压增加而增大。

我们试制的同轴锗(锂)探测器在  $10^3$  伏/厘米反向偏压下, 测得反向漏电流小于  $10^{-10}$  安培。图 5 给出了甲-2-4 反向(伏-安)特性曲线。

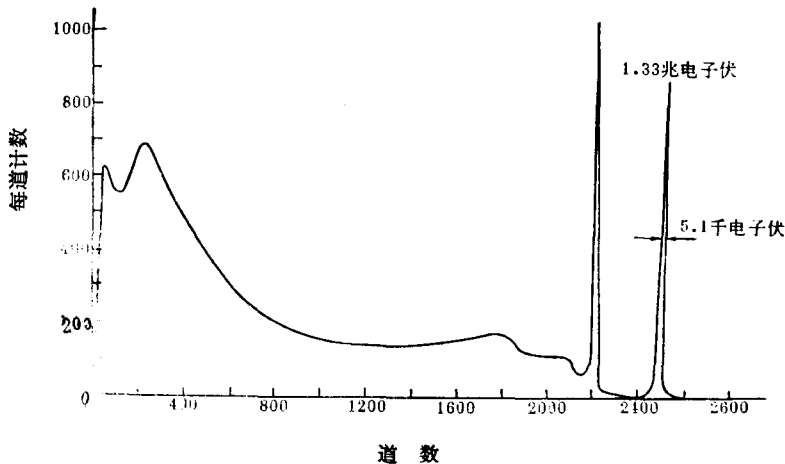


图 6 同轴锗(锂)探测器乙-4-5-1 对  $^{60}\text{Co}$  射线的响应曲线  
灵敏体积 26 厘米<sup>3</sup>, 液氮温度(77°K), 工作偏压 1000 伏。

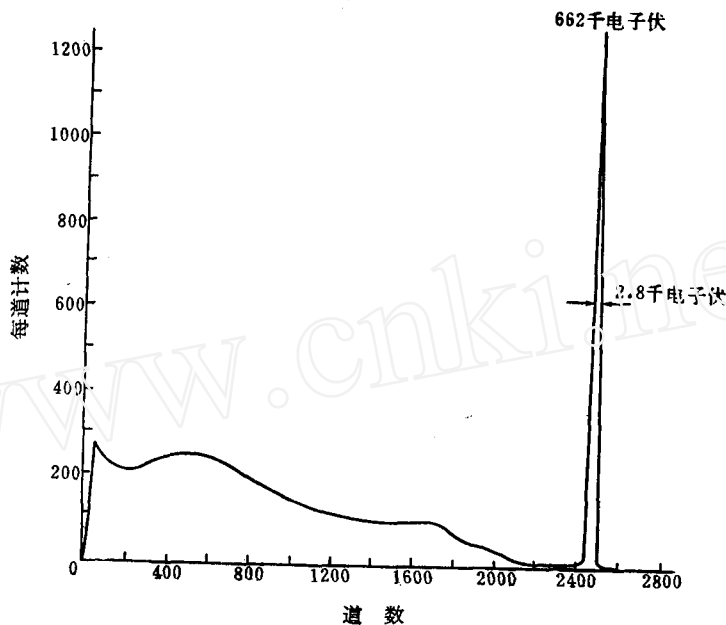


图 7 同轴锗(锂)探测器乙-4-5-1 对  $^{137}\text{Cs}$   $\gamma$  射线的响应曲线  
灵敏体积 26 厘米<sup>3</sup>, 液氮温度(77°K), 工作偏压 1000 伏。

**3. 能量分辨率和峰康比** 影响探测器能量分辨率的主要因素是探测器的反向漏电流、电容<sup>[12]</sup>、温度<sup>[13]</sup>、材料性能<sup>[14-17]</sup>以及电子学噪声等。当探测器上所加偏压大于 1000 伏/厘米, 反向漏电流小于  $1 \times 10^{-9}$  安培时, 则反向漏电流对能量分辨率的影响一般都较小, 我们试制的同轴锗(锂)探测器乙-4-5-1, 测得其能谱图

如图 6, 7 所示。对  $^{60}\text{Co}$  1.33 兆电子伏  $\gamma$  射线的能量分辨率为 5.1 千电子伏, 峰康比为 7.7, 对  $^{137}\text{Cs}$  662 千电子伏  $\gamma$  射线的能量分辨率为 2.8 千电子伏, 峰康比为 14。

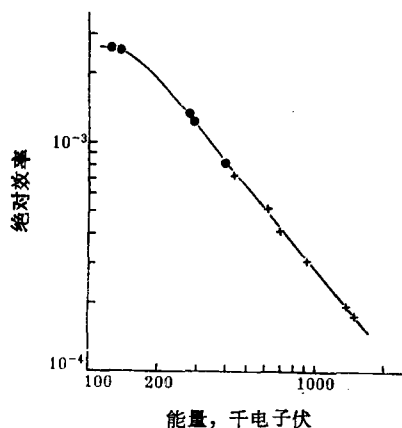


图 8 同轴锗(锂)探测器乙-4-5-1 固有效率曲线  
灵敏体积 26 厘米<sup>3</sup>, 液氮温度(77°K), 工作偏压 1000 伏。  
●— $^{76}\text{Se}$  源; ×— $^{110\text{m}}\text{Ag}$  源。

**4. 探测效率** 同轴锗(锂)探测器的探测效率主要决定于探测器的灵敏体积、窗厚度, 也与探测器的几何形状和  $\gamma$  射线入射方向有关。如灵敏体积为 26 厘米<sup>3</sup>的探测器乙-4-5-1, 在 25 厘米处测得的绝对效率曲线如图 8 所示。对  $^{137}\text{Cs}$  662 千电子伏和  $^{60}\text{Co}$  1.33 兆电子伏  $\gamma$  射线测得的效率分别为  $0.47 \times 10^{-4}$  和  $0.2 \times 10^{-4}$ , 相对于  $3 \times 3$  吋 NaI (Tl) 的效率为 4.2% 和 3.4%。最大灵敏体积为 43 厘米<sup>3</sup> 的探测器 己-1-3 的相对效率分别为 10% 和 8.5%。

## 五、结 束 语

我们试制单开端同轴锗(锂)探测器的工作还是初步的, 在制造工艺和探测器的性能方面都有待在今后继续改进和提高。

在试制过程中,我们发现多数样品高温漂移速度较慢,有的漂移速度不均匀。这说明原材料中含氧量较大,有其它杂质或缺陷存在,均匀性也不够好。另外,我们没有进行封装后的净化漂移工作。这些都对探测器性能有一定的影响。反映在能谱测试方面,就是由于陷阱效应使光电峰幅度降低、变宽并出现低能尾巴,以致能量分辨变坏。如进一步提高材料性能,改善表面处理,提高探测器工作偏压,使电子-空穴对收集较完全,则探测器分辨率可进一步改善。

目前,材料的选择和工艺改进工作正在进行。随着材料性能的提高和工艺的改进以及电子学技术的进步,我们的探测器工作将会得到进一步的发展。

本工作的探测器性能测试是由高德喜、王征华两同志完成的。

### 参 考 文 献

- [1] D. V. Freck et al., *Nature*, **193**, 669 (1962).
- [2] E. M. Pell, *J. Appl. Phys.*, **31**, 291 (1960).
- [3] A. J. Tavendale, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-12**, No. 1, 255 (1965).
- [4] 理经株式会社,日本原子力学会志, **13**, No. 6, 69 (1971), 广告。
- [5] Data Sheet, No. 7-Semiconductor Radiation Detectors (Lithium-drifted Germanium Detectors), *Nucl. Eng. Int.*, **17**, 392 (1972).
- [6] ORTEC, *Nucl. Instrum. Methods*, **114**, No. 2 (1974), 广告。
- [7] IAEA, Lithium-drifted Germanium Detectors, Proceedings of a Panel on the Use of Lithium-drifted Germanium Gamma-Ray Detectors for Research in Nuclear Physics (6-10, June, 1966), Vienne, 1966, p. 26.
- [8] G. Bertolini and A. Coche (Ed.), *Semiconductor Detectors*, North Holland, 1968, Chap. 2. 3. 1.
- [9] F. M. Smifes, *Bull. System Technic. J.*, **37**, 711 (1958).
- [10] C. S. Fuller et al., *J. Appl. Phys.*, **27**, 544 (1956).
- [11] 试制低温装置三结合小组,半导体锗(铊)探测器低温装置的试制,原子能科学技术, **1**, 90(1975).
- [12] G. Bertolini and A. Coche (Ed.), *Semiconductor Detectors*, North Holland, 1968, Chap. 3. 1.
- [13] M. Martini et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-17**, No. 3, 139 (1970).
- [14] W. L. Hanson et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **80**, 181 (1970).
- [15] A. H. Sher, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-18**, No. 1, 175 (1971).
- [16] R. Henck et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-17**, No. 3, 149 (1970).
- [17] G. A. Armantrout, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-17**, No. 3, 165 (1970).