

硅(锂) X 射线探测器

俞嗣蛟 張文成 聶汉卿 蔣瑞娟 郭昭乔 李月宣 卢殿通

本文扼要地叙述了近年来硅(锂) X 射线荧光谱仪的进展, X 射线荧光谱仪对半导体探测器的要求, 和对探测器几何形状的选择。

文章详细地介绍了硅(锂) X 射线探测器的制备工艺, 及用该工艺流程制备的灵敏面积为 12 毫米²、厚度 3.5 毫米的探测器, 在温度 $\sim 77^{\circ}\text{K}$ 时给出电容 < 1 微微法, 而反向电流, 一直到 100 伏的反向偏压下仍 $\sim 10^{-13}$ 安。配上脉冲光反馈前置放大器后, 电子学系统的噪声 FWHM (简称半宽度) 为 249 电子伏的情况下, 对 ^{55}Fe 的 5.9 千电子伏的谱线得到半宽度为 291 电子伏。最后对上述结果简单地给予讨论。

一、引言

1965 年伊拉德(E. Elad)^[1]首先报道了噪声 FWHM (简称半宽度) 为 700 电子伏的 FET 低噪声前置放大器, 以后半导体探测器开始应用于 X 射线谱仪。1966 年的谱仪^[2], 仅能分开元素周期表中 Zn 以上的元素。后来的低噪声前置放大器的进展中, 主要是改用 2N-4416 FET, 并选取最佳工作温度, 这样使电阻反馈的低噪声前置放大器的噪声半宽度降到 300 电子伏以下。

1969 年古尔丁(F. S. Goulding)^[3]用光反馈代替电阻反馈, 后来有人又用脉冲光反馈^[4]代替直流光反馈, 由于去掉高值电阻这一噪声源, 使低噪声前置放大器的噪声半宽度降到 100 电子伏以下, 计数率性能也得到改善。

这一时期的半导体探测器, 由于半导体单晶生长技术的发展以及探测器制备工艺上的改进, 使得探测器、低噪声前置以及谱仪电子学构成的 X 射线荧光谱仪达到了完善的地步。

硅(锂) X 射线荧光谱仪, 由于它的能量分辨率高、速度快、精确可靠, 因而近来已在核物理、冶金、地质、固体物理、医学、生物化学、空间研究和环境保护等方面广泛得到应用。

二、X 射线探测器的要求和几何形状选择

对于分析能量在 30 千电子伏以下的 X 射线, 由于硅(锂)探测器的薄入射窗、低的 γ 射线本底和易于分析的能谱, 因而得到比锗探测器较为广泛的应用。

为要得到适当的 X 射线探测效率, 探测器需要有 3~4 毫米的灵敏厚度, 对硅探测器目前仍然需要使用 1960 年佩尔(E. M. Pell)^[5]提出的锂离子漂移技术。

为分析 X 射线能谱, 要求探测器有小的电容, 低的反向漏电流, 以及完全的电荷收集。因而硅(锂) X 射线探测器一般几何较小, 灵敏面积为 10~50 毫米², 漂移深度 3~5 毫米。

高分辨率谱仪使用的探测器典型的灵敏面积为 10 毫米²左右。为降低探测器的反向电流,探测器工作时的温度处于 77°~100°K,以消除热产生载流子对反向电流的贡献。

探测器的表面漏电流和击穿电压,除了与材料和温度有关之外,还与探测器的表面状态有关,即与探测器的表面处理、环境气氛等因素有关。

1966 年,莱塞尔(J. Llacer)^[6]研究了硅(锂)探测器的几何形状与表面漏电流、表面噪声、击穿电压的关系,指出圆柱形的探测器,一般其表面有一个 n 型层,从 n 区一直延伸至 I-p 区交界处,使加在探测器上的反向偏压,主要集中于 I-p 结,因而击穿电压低、表面击穿噪声高。而所谓槽沟型和顶帽型的结构[如图 1 (b), (c)],由于弯曲表面处的电场分布构成垂直电场增强,而形成高阻区,因而电压降不能集中于 I-p 结处,使探测器可以有高的击穿电压和低的击穿噪声,由此探测器可以在高偏压下工作,因此可以大大改善电荷收集。一般标准的 X 射线探测器都采用槽沟型或顶帽型的结构。

为了降低本底,提高分析的灵敏度,又在上述结构的基础上提出保护环结构[图 1 (d)]。在标准的槽沟型或顶帽型结构中,由于表面附近的电场畸变,而使部分区域的电荷收集不

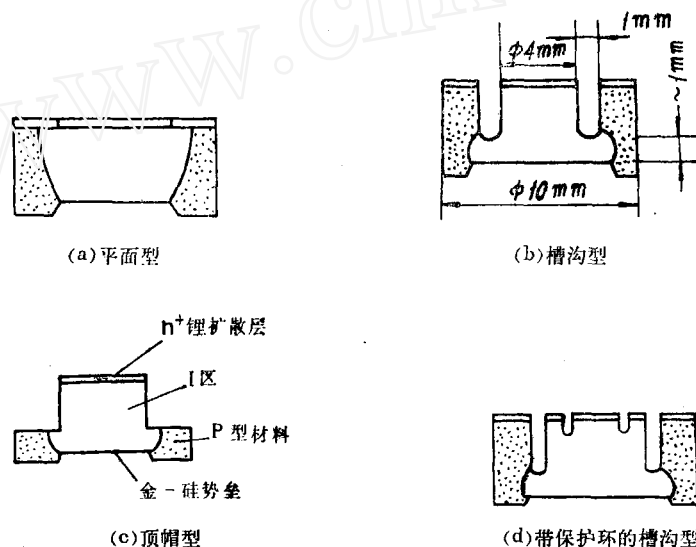


图 1 几种 Si(Li)X 射线探测器的型式和结构示意图

完全,因而增加了本底。若在灵敏区的锂扩散层表面上加一沟槽,即构成所谓保护环结构的探测器(也可以加两道沟槽称之为双保护环结构),由此探测器的灵敏区被内电场所规定,而不是由探测器表面所规定,所以表面附近的电场畸变造成的影响被消除,因此可以减小本底提高灵敏度。

在标准的 X 射线探测器型式中,槽沟型结构加工比较容易、表面容易保护,但腐蚀处理困难。而顶帽型结构腐蚀处理容易,但加工和保护不方便。两者比较,我们制备硅(锂)探测器选择用槽沟型结构。

三、制备工艺

1. 硅材料来源 由北京有色金属研究院和浙江大学两单位提供,均为真空区熔拉制

的 p 型硅单晶，材料参数选取为：

电阻率，1000~3000 欧姆·厘米，径向不均匀度小于 10%；

少数载流子寿命，大于 500 微秒；

氧含量，小于 10^{16} 原子/厘米³；

直径为 20 毫米的无位错单晶（或有位错 $\sim 10^4$ 个/厘米² 而分布均匀）。

2. 样品准备 将合于上述要求的单晶，沿基本垂直于 $\langle 111 \rangle$ 方向切片，厚度为 5~6 毫米，用常规半导体器件工艺研磨并抛光好圆片的一端面，经过有效地去油、清洗，在腐蚀液中腐蚀 3~5 分钟，用去离子水淬灭并用去离子水充分清洗，最后用氮气吹干。

腐蚀液的配比为：硝酸：氢氟酸：冰醋酸 = 5:3:3 或 4:1:1（均为体积比且试剂为优级纯）。

3. 蒸锂扩散 将腐蚀好的样品，在真空镀膜机内，于 $(2\sim 5) \times 10^{-5}$ 托的真空条件下，在研磨腐蚀好的端面上，蒸发一层锂，然后在氩气氛的管式扩散炉内，在 375°C 的温度下扩散 25 分钟，扩散完毕，检验扩散结果。在上述条件下，样品一般为表面电阻 3~5 欧姆，扩散深度 ~ 300 微米。

4. 打槽成形 将扩散合格的片子，研磨 p 端面 and 锂扩散面相平行，然后固定在夹具上，用如图 2 所示的钻头，在 302[#] 金刚砂的水溶液参与下，在样品的锂扩散面打槽沟，槽沟的宽度为 ~ 1 毫米，深度随探测器不同的厚度而不同，一般以比探测器厚度小 1 毫米左右为宜。最后探测器用类似的钻头和打槽方法切割成形，其几何尺寸见图 2。

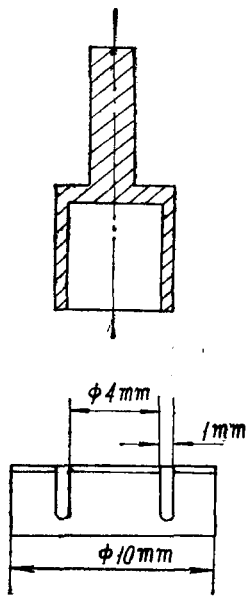


图 2 成形探测器的钻头和探测器的尺寸

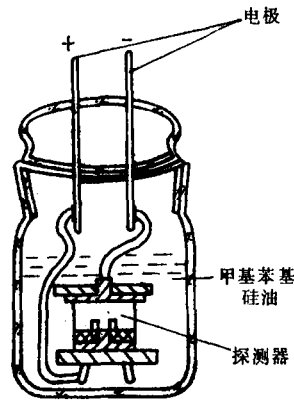


图 3 漂移容器

5. 锂离子漂移过程 打槽成形后的样品，在 p 端面，用无电极电镀法^[7] 形成电学接触。然后用黑蜡的二甲苯溶液保护两端面，在上述的腐蚀溶液中腐蚀槽沟，腐蚀完毕用三氯乙烯溶去保护胶，再进行彻底去油、清洗，最后用氮气吹干。

样品在腐蚀沟槽后、漂移之前进行室温下的二极管 $V-I$ 特性测量，通常在 400 伏反向偏压下，反向电流小于 3 微安，便认为可以进行漂移。若反向电流过大，则需要重新腐蚀

和清洗。

漂移在烘箱中的甲基苯基硅油的容器中进行(容器如图3)。整个漂移过程分三步进行,基本仿照吉甘特(J. R. Gigante)^[8]的方法。高温漂移在120°~110°C下进行。偏压由50伏开始,在24小时内逐渐升到500伏,高温漂移进行7~10天。然后把温度降到110°~100°C进行中温漂移,电压也降到200~300伏,也进行7天左右。最后把温度降到100°~90°C进行低温漂移,电压也降到150伏左右,时间也是7天左右。

整个漂移期间,反向电流一般很小,在高温漂移时反向电流一般1~2毫安,随样品不同也不尽相同。

6. 锂补偿区显示 漂移完毕的样品,进行锂补偿区显示,通常检验方法有三种:即热探针法、硫酸铜染色法和腐蚀染色法。我们使用腐蚀染色法^[9],腐蚀染色溶液为氢氟酸/硝酸(体积比为1000:1)的混合液。显示时,把样品放入塑料容器中,将需要显示的表面朝上,倒入腐蚀染色液直至浸没样品为止,然后用灯光辐照样品15秒钟左右,四周p型材料被染成暗色,中部圆形锂补偿区即被显示出来,这种方法简单、直观、界限清楚,是比较好的显示I区的方法。

样品经过几次显示和研磨后,得到合适的I区大小,进行腐蚀做阱,把稍大于圆形锂补偿区以外的表面都用黑蜡二甲苯溶液涂复起来,在上述腐蚀液中腐蚀4~5分钟,得到一个保护的凹面,然后用三氯乙烯溶去黑蜡,再用丙酮、去离子水等进行充分清洗。

7. 最后表面处理 and 蒸金 样品完成上述各步骤之后,进行最后的沟槽表面和势垒表面处理。样品被彻底地清洗和氮气吹干,然后把样品的n⁺表面用聚苯乙烯-三氯甲烷保护膜保护起来,在上述腐蚀液中腐蚀3~5分钟,用去离子水淬灭,稍加清洗后除去保护膜,然后用大量去离子水彻底清洗,最后用氮气吹干,以后将样品放入清洁的气氛中,用灯光辐照烘烤10~20小时,使腐蚀处理后的表面形成适当的氧化层,最后在真空镀膜机内于5×10⁻⁵托的真空下两面蒸金,在I区表面形成表面势垒接触,在n⁺面形成欧姆接触。封装的探测器如图4。

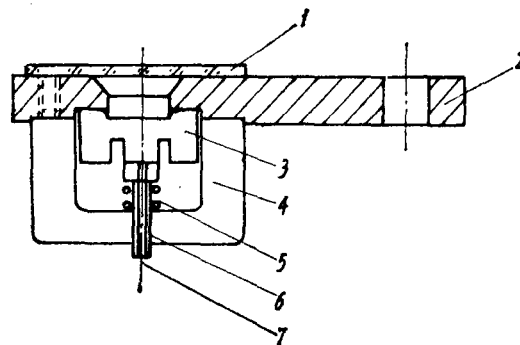


图4 探测器封装示意图

1. 有机玻璃; 2. 铝; 3. 探测器; 4. 聚四氟乙烯; 5. 弹簧; 6. 聚四氟乙烯; 7. 导线。

四、探测器的性能测试

1. 电压-电容特性测量 将已封装好的探测器,封装到冷棒的真空室中,在接近77°K的条件下,测量其电压对电容的关系,典型的探测器77-11-43-1,其灵敏面积为直径4毫米,漂移深度为3.5毫米,得到探测器及其封装外壳的电容一直到300伏反向偏压均为0.6微微法(见图5)。

根据公式:

$$C = \frac{KA}{4\pi d} = 1.07 \frac{A}{d},$$

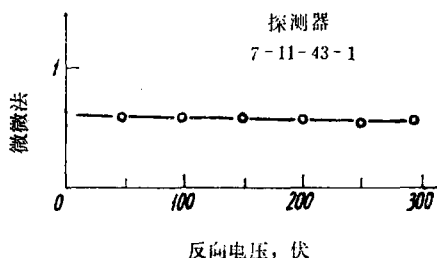


图 5 探测器的电容特性

其中, K 为介电常数, 对硅 $K=12$;
 A 为探测器的截面积 (厘米²);
 d 为探测器的厚度 (厘米).

计算值为 ~ 0.4 微微法, 考虑到封装后增加的外壳电容, 所以测量的结果粗略地和计算结果接近。

2. 电压-电流特性测量

探测器在如上条件下, 得到电压-电流特性 (如图 6), 反向偏压一

直到 600 伏以上, 反向电流仍然 $\sim 10^{-13}$ 安, 图上附有室温下的测量结果, 可见室温下反向电流要高 6—7 数量级。

3. 能量分辨率测量 将探测器 7-11-43-1 和脉冲光反馈低噪声前置放大器^[10]相连接, 组成谱仪后在 -450 伏偏压下当主放大器成形时间常数为 4 微秒, 计数率 ~ 1 千/秒的条件下, 测量 ⁵⁵Fe 的 Mn K_{α} -X 射线, 对 5.9 千电子伏谱线得到谱线半宽度为 291 电子伏, 而电子学系统的噪声半宽度为 249 电子伏, 见图 7。图 8 为用同一系统得到的 ²³⁸Pu 的 U-L X 射线谱。

五、讨 论

1977 年已有报道^[11], 谱仪系统对 ⁵⁵Fe 的 5.9 千电子伏谱线半宽度达到 130 电子伏, 就是商品的谱仪也都达到 150~160 电子伏的水平, 而谱仪电子学系统的噪声贡献均在 100 电子伏以下, 相比之下我们目前的水平差距很大。

从电子学系统, 整个线路, 特别是低噪声前置放大器对噪声贡献太大, 尚须大大降低。

从探测器方面, 硅材料的质量也不稳定, 目前我们使用的材料, 从一般晶体参数来说, 少数载流子寿命最好能达到 ~ 1000 微秒以上, 电阻率均匀度达到 $\leq 5\%$, 晶体的完整性也需提高, 以减少俘获效应, 然而对探测器级单晶的要求目前尚无可靠的鉴定方法。

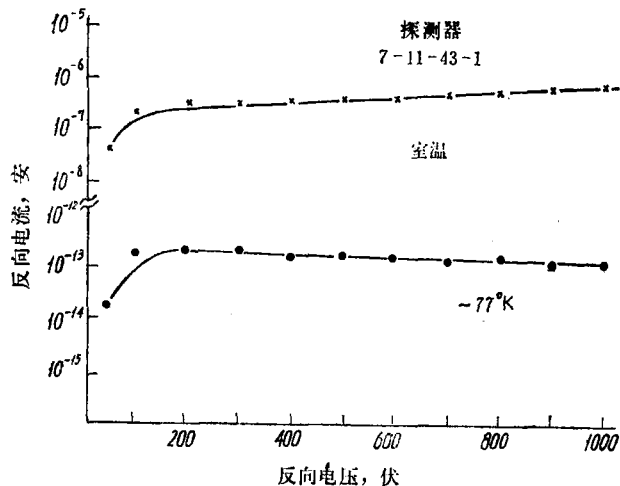


图 6 探测器反向电流随偏压的变化

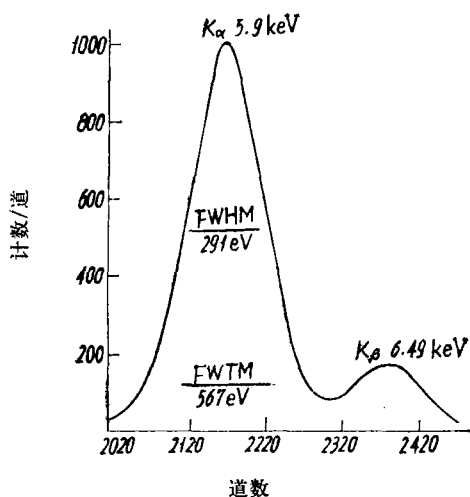


图7 探测器测得的MnK-X射线谱
探测器7-11-43-1; 脉冲光反馈前置; ⁵⁵Fe源, 主放成形时间4微秒; 系统半宽为249电子伏。

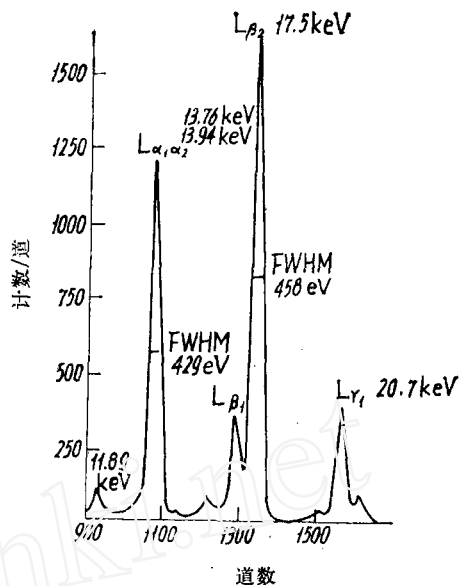


图8 探测器测得的²³⁸Pu源U-L X射线谱
探测器7-11-43-1; 脉冲光反馈前置; 主放成形时间4微秒。

对探测器的工艺来源, 完善的补偿工艺和良好的接触是必须达到的, 特别是探测器的封装以及探测器-低噪声前置的联接技术, 对减少和消除附加的噪声根源尚待进一步的努力。

我们对提供单晶硅的北京有色金属研究院和浙江大学七七无线电厂的同志们表示深切的感谢。

参 考 文 献

- [1] E. Elad, *Nucl. Instrum. Methods*, **37**, 327 (1965).
- [2] M. R. Bowman et al., *Science*, **151**, 562 (1966).
- [3] F. S. Goulding et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **71**, 273 (1969).
- [4] D. A. Landis et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-18**, 1, 115 (1971).
- [5] E. M. Pell, *J. Appl. Phys.*, **31**, 291 (1960).
- [6] J. Llacer, *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-13**, 1, 93 (1966).
- [7] R. A. Ristinen et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **56**, 55 (1967).
- [8] J. R. Gigante et al., *IEEE Trans. Nucl. Sci.*, **NS-21**, 1, 395 (1974).
- [9] H. M. Murray et al., *Nucl. Instrum. Methods*, **40**, 330 (1966).
- [10] 王效军等, 低噪声脉冲光反馈前置放大器, 待发表, 1979.
- [11] *X-ray Spectrometry*, **6**, No. 2(1977), "Product News".