

上海大学出版社

2005年上海大学博士学位论文 21



CVD金刚石膜的光电性能及其在辐射探测器中的应用研究

● 作者：张明龙

● 专业：材料学

● 导师：夏义本



2005 年上海大学博士学位论文 21

CVD 金刚石膜的光电性能及其 在辐射探测器中的应用研究

作 者：张明龙
专 业：材料学
导 师：夏义本

上海大学出版社

· 上 海 ·

Shanghai University Doctoral
Dissertation (2005)

Optical and Electronic Performances of CVD Diamond Film and Its Applications in Radiation Detectors

Candidate: Zhang Minglong

Major: Materials Science

Supervisor: Prof. Xia Yiben

Shanghai University Press

• Shanghai •

上海大学

本论文经答辩委员会全体委员审查,确认符合上海大学博士学位论文质量要求.

答辩委员会名单:

主任:	褚君浩	研究员,中科院上海技术物理研究所	200083
委员:	冯楚德	研究员,中科院上海硅酸盐研究所	200050
	侯立松	研究员,中科院上海光机所	201800
	王 鸿	教授,上海大学	200072
	蒋雪茵	教授,上海大学	200072
导师:	夏义本	教授,上海大学	200072

评阅人名单:

侯立松	研究员,中科院上海光机所	201800
冯楚德	研究员,中科院上海硅酸盐研究所	200050
王向朝	研究员,中科院上海光机所	201800

评议人名单:

吴谊群	研究员,中科院上海光机所	201800
孟中岩	教授,上海大学	200072
桑文斌	教授,上海大学	200072
张建成	教授,上海大学	200072

答辩委员会对论文的评语

探测器级 CVD 金刚石膜的制备和探测器的研制已成为当今国际前沿课题,也是气体探测器的研究热点.该论文在这一研究领域中,从 CVD 金刚石膜的制备与性能表征、测试系统的设计与建立到多种辐射探测器的设计与研制都进行了系统研究,获得创新结果.主要表现在以下几个方面:

(1) 通过研磨硅衬底表面的预处理方法和优化热丝化学气相沉积工艺条件,制备了探测器级(100)定向 CVD 金刚石膜,晶粒尺寸与膜厚的比值高达 50%,远高于国际文献报道;同时通过退火工艺实现了 Cr/Au 双层电极与金刚石膜的欧姆接触;

(2) 利用 PL 光谱测量发现了 CVD 金刚石膜中 1.55 eV 缺陷能级的存在,并指出其可能由 $[V_{Si}]^0$ 中心引起;

(3) 建立了一套辐射探测器通用读出电子学系统——微机多道谱仪,对各类辐射探测材料与器件性能表征有重要的应用价值;

(4) 在国内首次研制了 CVD 金刚石 X 射线探测器和 α 粒子探测器,获得了薄膜微结构与探测器性能之间的内在联系,并制成了微条阵列 α 粒子探测器;

(5) 在国内首次用 CVD 金刚石膜/Si 为基板制成了微条气体室探测器,利用激光掩膜打孔法研制了气体电子倍增器.

该论文条理清晰、数据可靠、分析合理、结论正确、工作

量大. 作者通过大量的实验研究和理论分析, 获得了具有创新性的研究成果, 并以第一作者在国内重要刊物上发表学术论文 20 篇, 表现了作者宽广的知识面、扎实的理论基础和较强的独立科研工作能力.

答辩过程中回答问题正确.

答辩委员会表决结果

经答辩委员会无记名投票, 一致通过张明龙同学的博士学位论文答辩, 并认为这是一篇优秀的博士论文. 建议学位评定委员会授予其工学博士学位.

答辩委员会主席: **褚君浩**

2005 年 3 月 18 日

摘 要

CVD 金刚石膜具有优异的电、光、热、机械及抗辐照性能,已成为苛刻环境下工作的辐射探测器首选材料.探测器级 CVD 金刚石膜的制备和探测器的研制已经成为国际前沿课题.另外,CVD 金刚石膜在气体探测器中作为微条气体室(MSGC)基板可有效克服基板不稳定性和电荷积累效应,成为当前气体探测器的研究热点.

本论文利用金刚石粉手工研磨硅衬底表面的预处理方法和控制热丝化学气相沉积(HFCVD)条件,成功制备出了探测器级(100)定向 CVD 金刚石膜,晶粒尺寸与膜厚的比值达到了 50%,远高于文献所报道的 10%~20%.详细讨论了 CVD 金刚石膜的光电性能与膜中缺陷能级的关系,首次利用 PL 光谱测量发现了 CVD 金刚石膜中 1.55 eV 缺陷能级的存在,并归之为 Si—O 键有关的 $[\text{Si—V}]^0$ 中心产生的零声子发光线(ZPL)或振动带.采用退火工艺和表面氧化等方法改善了 CVD 金刚石膜质量,并通过 Cr/Au 双层电极实现了与金刚石膜的欧姆接触.

设计并建立了 CVD 金刚石探测器和微条气体室探测器的通用读出电子学系统——微机多道谱仪,弥补了国内在此领域的不足.采用 ANSYS 软件模拟了 CVD 金刚石微条阵列探测器和微条气体室探测器的电场分布,优化了器件设计.

成功地研制了 CVD 金刚石 X 射线探测器和 α 粒子探测器,填补了国内空白.利用 5.9 keV ^{55}Fe X 射线和 5.5 MeV ^{241}Am

Am α 粒子研究了 CVD 金刚石探测器性能, 获得了器件性能与材料质量(特别是金刚石晶粒尺寸)之间的内在联系, 研究了“priming”效应对探测器性能的影响. $50 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 电场时 CVD 金刚石探测器的典型性能指标为: 暗电流 3.2 nA , 光电流 16.8 nA (X 射线)和净电流 15.0 nA (α 粒子), 信噪比 5.25 (X 射线)和 4.69 (α 粒子), 能量分辨率 16.26% (X 射线)和 25% (α 粒子), 电荷收集效率 45.1% (X 射线)和 19.38% (α 粒子)等. 经 β 粒子预辐照后, CVD 金刚石 α 粒子探测器的电荷收集效率提高到了 36.91% . 另外, 本论文还在自支撑 CVD 金刚石膜上成功研制了微条阵列 α 粒子探测器, $20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$ 时电荷收集效率和能量分辨率分别为 46.1% 和 3.9% .

成功地研制了 CVD 金刚石膜/Si 为基板的微条气体室探测器, 填补了国内空白. 利用 $5.9 \text{ keV}^{55}\text{Fe}$ X 射线研究了探测器在不同工作条件下的性能, 得到能量分辨率为 12.2% 和上升时间为 ns 量级. 同时, 利用激光掩膜打孔法成功研制了气体电子倍增器(GEM), 并形成 MSGC+GEM 气体探测器系统, 最大计数率可高达 10^5 Hz , 能量分辨率 18.2% .

关键词 CVD 金刚石膜, 光电性能, 微机多道谱仪, CVD 金刚石探测器, 微条气体室探测器

Abstract

The outstanding properties of CVD diamond film such as electronic, optical, thermal and mechanical and the high radiation hardness have made it an ideal candidate material for radiation detectors in severe environments. Fabrication of “detector grade” CVD diamond films and development of CVD diamond detectors have been leading edge subjects. Micro-Strip Gas Chamber (MSGC) fabricated on CVD diamond substrate would overcome the charge-up effect and the substrate instability, which has been a hotspot in the research of gas detectors.

In this thesis, “detector grade” (100)-oriented CVD diamond films were successfully grown on Si substrates by manually scratching the Si surface with the diamond powder and controlling the hot-filament chemical vapor deposition (HFCVD) parameters. The ratio of the diamond grain size to the film thickness is high to 50%, much larger than the reported values of 10%~20% in literatures. The optical and electronic performances of CVD diamond film and the defect energy-levels in the film were investigated in detail. We firstly detected the defect energy-level at 1.55 eV by using the PL spectrum and tentatively attributed it to the zero-phonon luminescence line (ZPL) or vibronic band of the $[\text{Si}-\text{V}]^0$

induced by the Si—O bonds. The film quality was improved by the annealing process and the surface oxidization. Cr/Au electrodes were realized ohmic contacts with diamond after annealing.

A general read-out electronic system, i. e. a computer assistant multi-channel spectroscopy was designed and set up for CVD diamond detector and MSGC. ANSYS software was used to simulate the distribution of the electric field in CVD diamond micro-strip detector and MSGC and to optimize the electrode design.

We successfully developed CVD diamond X-ray detectors and α particle detectors. 5.9 keV ^{55}Fe X-rays and 5.5 MeV ^{241}Am α particles were used to measure the performances of CVD diamond detectors. The internal relationship between the detector performances and the material quality (especially the diamond grain size) was obtained and the “priming” effect was studied to improve the detector performances. At an electric field of $50 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$, many significant results were achieved, e. g. the dark-current is of 3.2 nA, the photocurrent of 16.8 nA (X-rays) and the net-current of 15.0 nA (α particles), the signal-to-noise ratio of 5.25 (X-rays) and 4.69 (α particles), the energy resolution of 16.26% (X-rays) and 25% (α particles), the charge collection efficiency of 45.1% (X-rays) and 19.38% (α particles) and so on. By pre-irradiating CVD diamond α particle detector with β particles, the charge collection efficiency was dramatically improved from 19.38% to

36.91% due to the “priming” effect of the deep trapping centers. CVD diamond micro-strip α particle detector was also advanced on a free-standing CVD diamond film and the charge collection efficiency of 46.1% and the energy resolution of 3.9% were achieved at an electric field of $20 \text{ kV} \cdot \text{cm}^{-1}$.

MSGC was successfully developed on CVD diamond film/Si substrate. The performances of MSGC operating under various conditions were studied by using 5.9 keV ^{55}Fe X-rays, and the energy resolution of 12.2% and the rise-time in an order of ns were achieved. In addition, we also fabricated Gas Electron Multiplier (GEM) from the Kapton film with a thickness of $50 \mu\text{m}$ by using a laser masking drilling technique and added it to MSGC. The count rate capacity of 10^5 Hz and the energy resolution of 18.2% were obtained for 5.9 keV X-rays by the MSGC + GEM gas detector system.

Key words CVD diamond film, optical and electronic performances, computer assistant multi-channel spectroscopy, CVD diamond detector, Micro-Strip Gas Chamber

目 录

第一章 前言	1
1.1 辐射探测器	1
1.2 CVD 金刚石膜	2
1.3 CVD 金刚石探测器	4
1.4 微条气体室探测器	7
1.5 立题依据及课题意义	10
1.6 本论文研究内容	12
第二章 CVD 金刚石膜的制备及光电性能研究	14
2.1 引言	14
2.2 实验	16
2.3 结果和讨论	24
2.4 本章小结	51
第三章 辐射探测器读出电子学系统——微机多道谱仪的建立	52
3.1 引言	52
3.2 前置放大器	53
3.3 线性成形放大器	58
3.4 多道脉冲高度分析器	61
3.5 微机多道谱仪的其他组件	63
3.6 辐射探测器读出电子学系统——微机多道谱仪的建立	64
3.7 本章小结	65

第四章 CVD 金刚石探测器的研制	66
4.1 引言	66
4.2 CVD 金刚石探测器的结构和工作原理	68
4.3 CVD 金刚石膜的预处理	68
4.4 CVD 金刚石探测器的制备及其读出电子学系统	73
4.5 CVD 金刚石探测器性能研究	77
4.6 CVD 金刚石微条阵列探测器	105
4.7 本章小结	112
第五章 CVD 金刚石膜/硅为基板的微条气体室研制	114
5.1 微条气体室探测器的工作原理	114
5.2 微条气体室探测器基板的研究	116
5.3 微条气体室探测器参数的 ANSYS 模拟	128
5.4 CVD 金刚石膜/硅为基板的微条气体室探测器制备	140
5.5 微条气体室探测器性能研究	146
5.6 气体电子倍增器(GEM)的研制	155
5.7 本章小结	164
第六章 结论	165
参考文献	168
致谢	188

第一章 前 言

CVD 金刚石膜以其优异的电、光、热和机械性能及高的抗辐照强度和物理化学稳定性等在辐射探测领域得到了极大重视,已成为苛刻环境下工作的辐射探测器首选材料. CVD 金刚石膜在气体探测器中作为微条气体室基板可以有效克服基板不稳定性 and 电荷积累效应,成为当前气体探测器的研究重点^[1]. 而探测器级 CVD 金刚石膜的制备^[2-3]和 CVD 金刚石探测器的研制更是一个热点^[4-5].

1.1 辐射探测器

辐射探测器的首要任务是粒子或射线(α 、 β 、 n 、 π 、 μ 、 X 、 γ 、 UV 等)通过探测介质时,将其转化为电信号并进行数据采集和处理,从而探测与鉴别粒子. 按工作介质分有气体探测器、液体探测器和固体探测器(如表 1.1 所示).

表 1.1 辐射探测器的种类

工作介质	探 测 器 名 称
气 体	微条气体室,气体电子倍增器,多丝正比室,正比计数器,漂移室,时间投影室,时间扩展室,气体切伦科夫计数器,单丝计数管,G-M 计数器
固 体	半导体计数器,闪烁计数器,原子核乳胶
液 体	液体闪烁计数,液氙量能器,液氙时间投影室,气泡室

目前广泛使用和研究的探测器主要是气体中的多丝正比室、微条气体室和气体电子倍增器,固体中的闪烁体和半导体探测器,而其

他类型已经基本上被淘汰,新型探测器也主要是这几种的延伸和发展.其中半导体中的金刚石探测器和气体中的微条气体室与气体电子倍增器是目前研究热点,特别是由欧洲核子研究中心(CERN)巨额资助的微条气体室研发项目(RD28)^[6]及 CVD 金刚石探测器的研发项目(RD42)^[7]最引人注目.

1.2 CVD 金刚石膜

金刚石以其最高的硬度、极高的抗辐照强度^[8]、物理化学稳定性等其他优异性能(如表 1.2 所列)使其在机械加工、微电子、光学等许多领域有着广阔的应用前景.

表 1.2 室温下金刚石与其他核探测器材料性能比较^[9-11]

参 数	Diamond	Si	GaAs	HgI ₂	CdZnTe
原子序数 Z	6	14	31/33	80/53	48/30/52
密度 ρ ($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	3.51	2.33	5.32	6.40	5.9
禁带宽度(eV)	5.5	1.12	1.43	2.13	1.5~2.2
电阻率($\Omega \cdot \text{cm}$)	$>10^{11}$	2.3×10^5	10^8	10^{13}	10^{11}
介电常数	5.7	11.9	13.2	8.8	10.9
载流子迁移率 μ e	2 100	1 350	8 500	100	1 350
($\text{cm}^2 \cdot \text{V}^{-1} \cdot \text{s}^{-1}$) h	1 800	480	400	4	120
迁移率-寿命乘积 $\mu\tau$ e	10	38 000	80	100~500	1 000~5 000
($\times 10^{-6} \text{ cm}^2 \cdot \text{V}^{-1}$) h	10	13 000	40	40	6
热导率($\text{W} \cdot \text{cm}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$)	20	1.4	0.54		
击穿电场强度 ($\text{V} \cdot \text{cm}^{-1}$)	10^7	3×10^5	4×10^5		1.5×10^3
本征载流子浓度 (cm^{-3})	$<10^3$	1.5×10^{10}	约 10^8		
饱和速度 ($\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$)	220	100	80		
电子-空穴对产生能量 ϵ (eV)	13.2	3.61	4.2	4.2	4.5

续 表

参 数	Diamond	Si	GaAs	HgI ₂	CdZnTe
精细离化损失能 (MeV · cm ⁻¹)	4.69	3.21	5.6		
300 μm 厚度平均产生电荷数	11.85 × 10 ³	32.2 × 10 ³	53 × 10 ³		
法诺因子 <i>F</i>	0.11~0.15	0.085	0.18		0.08
工作温度 (K)	<800	77	130(300)	300	300
5.9 keV ⁵⁵ Fe X 射线能量分辨率 FWHM (keV)	0.088	0.136		0.295	1.5
5.5 MeV ²⁴¹ Am α 粒子能量分辨率 FWHM (keV)	143	13.5	16	64.8	
最大灵敏度 (μC · R · cm ⁻²)	21	88.4		76	64

然而天然金刚石价格非常昂贵,而且选择高质量的金金刚石难度很大,因此只用于一些极其特殊的场合.另外,天然金刚石杂质浓度和晶格缺陷大,特别是杂质和缺陷分布的不均匀性,以及尺寸小等因素极大地限制了其作为探测材料的应用^[12].近年来随着化学气相沉积(CVD)金刚石方法的成功和不断完善,使制造大面积、低成本、高纯度、低缺陷水平的几乎具有任何形状的金金刚石产品成为现实,其性能在很多方面甚至优于天然金刚石,且可通过控制工艺参数获得所需的 CVD 金刚石膜,引起了人们的极大关注^[13],已在金刚石薄膜涂层工具、金刚石热沉基片、场发射显示器件、声表面波器件、纳米金刚石膜等领域得到了广泛的研究和应用^[14],并已成为辐射领域尤其是极端工作环境(如高温、高辐照强度)下的探测器理想材料^[15-16].

目前,CVD 金刚石膜的生长方法很多,主要包括^[17]:微波等离子体 CVD 法、热丝 CVD 法、火焰法、电子加速 CVD 法、直流放电等离子体 CVD 法、直流等离子体喷射 CVD 法、电子回旋共振 CVD 法、高频等离子体 CVD 法、激光诱导 CVD 法、空心阴极等离子体 CVD 法