

文章编号: 0253-2239(2009)11-3236-05

Ge 薄膜特性及其在光子计数成像系统中的应用

赵菲菲^{1,2} 赵宝升¹ 张兴华^{1,2} 李 伟^{1,2} 邹 玮¹ 赛小锋¹ 韦永林¹
(¹ 中国科学院西安光学精密机械研究所光电子学室, 陕西 西安 710119)
² 中国科学院研究生院, 北京 100039

摘要 利用电子束真空蒸镀方法制作了 Ge 薄膜, 用作感应读出方式光子计数成像系统的电荷感应层, 研究了石英玻璃衬底和陶瓷衬底上 Ge 薄膜的结构特征、表面形态以及各种工艺参数对薄膜电阻的影响。X 射线衍射(XRD)测试表明, 两种衬底上沉积的 Ge 薄膜均为立方相非晶态。场发射扫描电子显微镜(FESEM)图像表明石英玻璃衬底上的薄膜致密平整, 陶瓷衬底上的薄膜比较粗糙, 厚度较薄时, 陶瓷晶界处薄膜不连续导致电阻较大。通过改变沉积速率、薄膜厚度及采用退火的方法可以控制薄膜电阻。对比了采用不同阻值电荷感应层时系统的性能, 发现阻值对探测器的分辨率影响小, 对计数率影响较大。

关键词 薄膜光学; 电荷感应层; 电子束蒸发; 光子计数成像; 电荷感应读出方式

中图分类号 O484.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS20092911.3236

Properties of Germanium Thin Film and Its Application in Photon Counting Imaging System

Zhao Feifei^{1,2} Zhao Baosheng¹ Zhang Xinghua^{1,2} Li Wei^{1,2} Zou Wei¹
Sai Xiaofeng¹ Wei Yonglin¹

(¹ Laboratory of Optoelectronics, Xi'an Institute of Optics and Precision Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Xi'an, Shaanxi 710119, China)
² Graduate University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100039, China

Abstract The Ge thin films applied in photon counting imaging system based on Ge induction readout were fabricated by electron beam evaporation. The structures of Ge thin films deposited on ceramic and quartz glass substrates and influences of technical parameters on resistance were studied. The X-ray diffraction (XRD) analysis of thin films deposited on the two substrates shows that the thin films deposited on two kinds of substrates both have cubic amorphous Ge structure. The field emission scanning electron microscopy (FESEM) images indicate that the film deposited on quartz glass is more compact and smooth than that deposited on the ceramic substrate. If the film on the ceramic substrate is too thin, the film is discontinuous, which induces the high resistance. The resistance can be controlled by annealing, depositing rate, or thickness of film. The performance of the system, which adopted Ge layers with different resistance, was studied. These results suggest that resistance of the charge induced layer influences spatial resolution less than the counting rate.

Key words thin-films optics; charge induced layer; electron beam evaporation; photon counting imaging; charge induction readout

1 引 言

光子计数成像不仅可以探测到单光子信息, 满足对微弱光检测的要求, 而且具有同时获得光子的

时间和位置信息的优点, 因此在光谱测量、生物发光、放射探测、高能物理、空间探测等领域有着特殊的作用^[1~5]。采用位置灵敏阳极的光子计数系统,

收稿日期: 2008-12-19; 收到修改稿日期: 2009-01-08

基金项目: 国家自然科学基金(10878005)资助课题。

作者简介: 赵菲菲(1982—), 女, 博士研究生, 主要从事紫外探测器光电阴极方面的研究。E-mail: free_ff@163.com

导师简介: 赵宝升(1959—), 男, 博士生导师, 主要从事光电子领域方面的研究。E-mail: open@opt.ac.cn

其成像电荷读出方式有两种:一种是电荷直接收集方式;另一种是电荷感应读出方式^[6~9]。当采用电荷感应读出方式时,电荷感应层 Ge 膜的电阻不同,电荷在膜层的扩散速度不同,从而导致成像电荷保持分布形状的时间常数不同,因此 Ge 膜的电阻影响光子计数系统的性能,是系统性能的重要参数。本文采用电子束真空蒸镀的方法制备了 Ge 膜,研究了不同衬底 Ge 膜晶相结构、表面形貌和各种工艺条件下的薄膜电阻,以及电阻对楔条型阳极(WSA)^[10,11]光子计数成像系统性能的影响。

2 光子计数成像原理

2 种电荷读出方式下,光子计数系统的前端部分都是相同的,包括阴极窗、光阴极和微通道板(MCP)。从光阴极表面逸出的光电子在静电加速场的作用下径直轰击 MCP 并产生 2 次电子倍增。通常情况下,2 块 MCP 采用“V”型级联的方式,3 块 MCP 采用“Z”型堆叠的方式。如图 1 所示。

电荷直接收集法中经 MCP 倍增后输出的电荷由位敏阳极直接收集;而电荷感应读出方式中 MCP 输出的电荷先轰击呈高阻抗特性的半导体 Ge 膜,然后通过电荷感应,由 Ge 膜背面的位敏阳极收集,如图 1 所示。相对于直接收集方式,电荷感应读出方法可以有效的减小因 MCP 与阳极之间静电场的畸变所引起的图像扭曲变形,避免了位敏阳极次级电子的重新分布所引起的分布噪声。而且 Ge 膜的绝缘衬底可直接作为真空器件封装管壳部件,位敏阳极置于真空器件外,避免了真空封装时相关的热

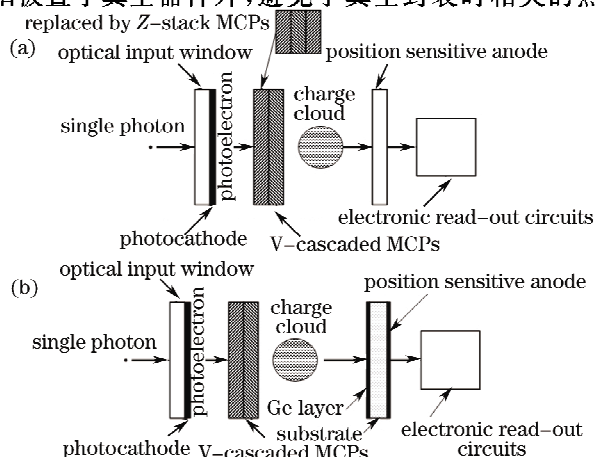


图 1 光子计数成像系统结构示意图。(a)直接收集方式;(b)感应读出方式

Fig. 1 Schematic diagram of photon counting imaging system, (a) direct collection readout; (b) induction readout

处理工艺对阳极的精细结构产生的破坏作用,大大简化了阳极探测器的真空封装工艺。另外,将 Ge 膜绝缘衬底接地可以保证真空器件内的高压和外部电子读出电路的完全隔绝,从而简化了探测器的相关电子学设计。

3 实验方法

实验中选用石英玻璃和 99 氧化铝陶瓷做衬底。99 氧化铝陶瓷中的玻璃相很少,晶相结构完整,只存在位移极化,其介质损耗由电导过程引起且很小;石英玻璃结构紧密,弱联系离子较少,所以其介质损耗也很小,具有高电阻率、低介质损耗和高击穿电压的特点。相对而言,石英玻璃价格便宜,介电损耗小,而陶瓷机械强度大,气密性好,更利于真空器件封装。在装样品前,陶瓷衬底先放入 $\text{NH}_4\text{OH}/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}$ 混合液(体积比为 0.25/1/20, $65\text{ }^\circ\text{C}$, 10 min)去除颗粒、0.5%稀盐酸去除金属污染、热蒸馏水(约 $60\text{ }^\circ\text{C}$)漂洗,烘干,然后在真空中退火(10^{-4} Pa , $700\text{ }^\circ\text{C}$, 4 h)。从真空炉取出后,依次用丙酮和乙醇超声清洗 10 min,用氮气吹干后,放入真空室。石英玻璃衬底用中性洗涤剂洗后用水冲洗,刚玉粉抛光,水冲洗后,去离子水超声清洗(以防刚玉粉细小颗粒黏附在玻璃上),丙酮和乙醇擦拭后,酒精超声清洗,氮气吹干后装机。

使用 ZZS660 型电子束镀膜设备制备 Ge 薄膜,采用 $\Phi 6\text{ cm}$ 霍尔离子源对基片进行轰击清洁处理,以及镀膜过程中的离子束辅助轰击。当真空度达到 $9 \times 10^{-4}\text{ Pa}$ 时(真空度对 Ge 膜电阻影响不大),开始充氩气,调节流量计将进气量调到 $4.23 \times 10^{-2}\text{ Pa} \cdot \text{L}/\text{s}$ ($0\text{ }^\circ\text{C}$ 、标准大气压下),启动霍尔源,对基片轰击清洁 5 min。然后采用 e 型电子枪镀膜。膜厚和沉积速率由 FCM-II 型晶控仪实时监控。

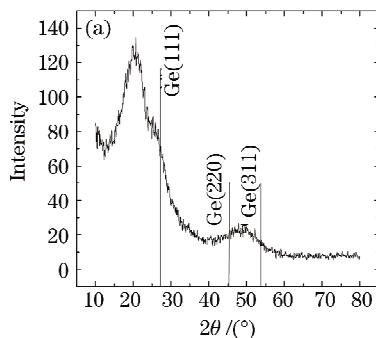
薄膜电阻用 PC68 型数字高阻仪测量,微观结构用 XRD-700 型 X 射线衍射仪确定,表面形态用 JSM-6700F 型 FESEM 观测。

4 实验结果及分析

4.1 XRD 结构分析

石英玻璃和陶瓷样品的 XRD 衍射谱图如图 2 所示。从图 2 可以发现两种衬底上沉积的薄膜在 10° 到 80° 范围内没有尖锐的 Ge 衍射峰,图 2(a)中衍射角 10° 附近的突起部分是石英玻璃衬底的非晶衍射峰,图 2(b)中的尖峰为陶瓷衬底的衍射峰,这

表明制备的 Ge 膜为非晶态。这是因为 Ge 元素形成共价键的倾向大,只要近邻原子配位满足要求,非晶态与晶态物质之间的能量差别较小,所以形成非晶态结构的倾向较大^[12]。另外,在 27.2° , 45.3° 和 53.7° 位置有 3 个 Ge 的衍射宽峰(其中 45.3° 和 53.7° 位置衍射峰重叠),对应的晶面分别为 (111), (220) 和 (311), 和立方相的 Ge 相符,表明薄膜为立方相非晶态。用低能量离子(离子能量在 $80 \sim$



150 eV 之间)以离子辅助轰击的方式镀制的 Ge 膜仍是非晶态的结构。在辅助镀膜过程中,辅助离子与沉积原子进行能量交换时,一部分能量将在碰撞的瞬时转化为热能,如果离子的能量足够大,则可使碰撞点附近区域急剧升温,并在极短时间内冷却,这就是热尖峰效应。当温度冷却到熔点以下时,则会出现晶体结构^[13]。在本实验中采用的离子束流强度未能引起热尖峰效应,沉积态的薄膜为非晶结构。

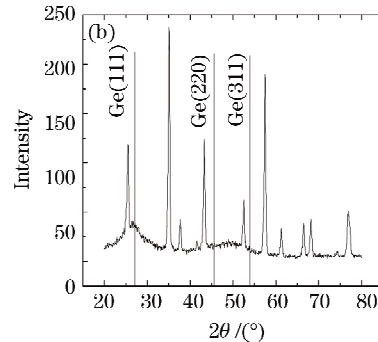


图 2 不同衬底 Ge 膜 XRD 图谱。(a)石英玻璃衬底;(b)陶瓷衬底

Fig. 2 XRD patterns of Ge films deposited on different substrates. (a) quartz glass; (b) ceramic plate

4.2 SEM 表面形貌分析

从图 3(a)中看不到任何晶粒间界、晶体缺陷,但图片可以表明,石英玻璃衬底上的 Ge 膜表面致密均匀,没有大的起伏。图 3(b)则表明陶瓷衬底上薄膜平整度不好,这主要是因为陶瓷衬底粗糙,光洁度差,而且在陶瓷晶界处,Ge 原子产生堆积。由于晶界尺寸大而薄膜较薄,因此 Ge 原子并不能将晶界完全填满,也就是说,在陶瓷晶界处的薄膜并不连续,所以同样工艺条件下在两种衬底上镀制的 Ge 膜,陶瓷上的 Ge 膜电阻比石英玻璃上大很多。

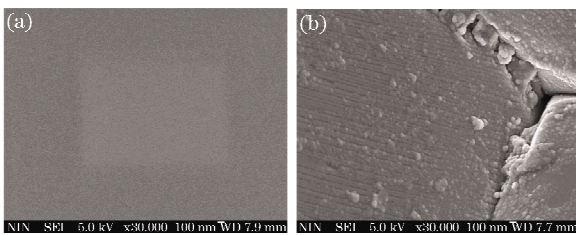


图 3 不同衬底 100 nm Ge 薄膜的 SEM 照片。(a)石英玻璃衬底;(b)陶瓷衬底

Fig. 3 SEM micrographs of Ge films with the thickness of 100 nm deposited on different substrates. (a) quartz glass; (b) ceramic plate

在 2 种衬底上又制作了 500 nm 厚度 Ge 膜。石英衬底上 Ge 膜的表面形貌与厚度为 100 nm 时 Ge 膜的表面形貌没有差别。但可以发现当 Ge 膜厚度为 500 nm 时陶瓷表面的膜层较平整,而且晶界被 Ge 原子充分填充,在整个陶瓷衬底上薄膜基

本是连续的,所以当膜厚为 500 nm 时,2 种衬底的薄膜电阻差别不大。另外,在陶瓷晶界处的薄膜有纳米级圆形晶粒存在,但轮廓不太鲜明,结晶程度不高,所以 XRD 测量不能发现。而在陶瓷晶粒平整面上,薄膜基本没有结晶现象,这说明 Ge 薄膜在粗糙处更易于结晶,形成纳米晶薄膜。

4.3 工艺参数对电阻的影响

4.3.1 蒸发速率对电阻的影响

图 4 为膜层厚度为 100 nm 时,两种衬底上 Ge 薄膜电阻随蒸发速率的变化曲线图。从图 4 可以看出陶瓷衬底上镀制的 Ge 膜,其电阻比石英玻璃衬底上高很多,由前边的 SEM 和 XRD 分析可知,主要是因为衬底表面的粗糙度不同。由于陶瓷衬底上 Ge 膜的电阻偏高,电阻太大对于器件来说也是不期望的,所以没有研究较低蒸发速率时的 Ge 膜电阻。

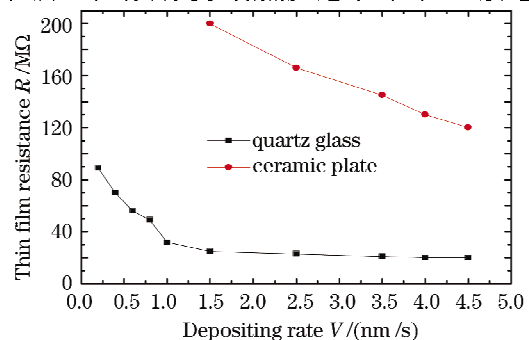


图 4 Ge 膜电阻随蒸发速率变化曲线

Fig. 4 Ge film resistance curve with depositing rate

2 种衬底上,随蒸发速率的增加,薄膜电阻都逐渐变小。这是因为当蒸发速率低时,薄膜结构疏松、颗粒大、缺陷多,所以电阻较大;当速率提高时,沉积的 Ge 原子还来不及吸附气体,就被后来沉积的分子覆盖,所以膜层结构致密电阻变小。

4.3.2 厚度对电阻的影响

图 5 为当蒸发速率为 2.5 nm/s 时,2 种衬底上 Ge 膜电阻随厚度的变化曲线。在镀膜过程中采用离子束辅助轰击,提高基片上膜分子的迁移率,减少阴影效应,提高聚集密度^[14]。随厚度的增加,薄膜电阻不断减小,并且变化越来越缓和。当厚度为 100 nm 和 200 nm 时,以石英玻璃为衬底,Ge 膜方块电阻分别为 23 M Ω 和 12 M Ω ,以陶瓷为衬底的 Ge 膜电阻则分别为 166 M Ω 和 47 M Ω 。以陶瓷为衬底的 Ge 膜电阻随厚度增大降低的幅度大,原因不仅是膜层变厚,而且在于 Ge 原子充分填充陶瓷晶界,薄膜从不连续状态变成基本连续状态。

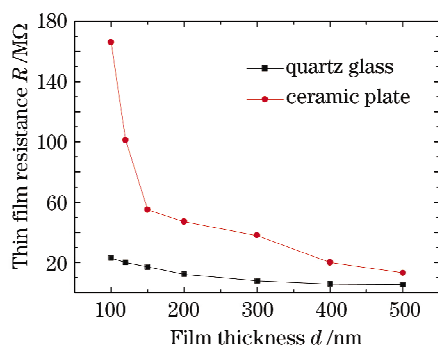


图 5 Ge 膜电阻随厚度变化曲线

Fig. 5 Ge film resistance curve with thickness

4.3.3 退火对电阻的影响

研究退火对 Ge 膜电阻的影响,实验中温度为 700 $^{\circ}\text{C}$,加热 2 h 后缓慢降温。

在石英玻璃衬底和陶瓷衬底上制备了 Ge 薄膜,在空气中放置,待电阻稳定后进行退火实验。退火前后两种衬底上的 Ge 膜方块电阻分别由 440 M Ω 和 315 M Ω 变为 110 K Ω 和 22 K Ω 。这种现象是因为当连续升温时在某个很窄的温区内 Ge 膜结构发生变化,从非晶态变为晶态,导致电阻显著降低。这个晶化过程主要与材料的原子扩散系数、界面能和溶解熵有关。

5 Ge 膜电阻对系统性能影响

通过上面的分析,可以看到石英玻璃和陶瓷两种衬底上的薄膜晶体结构相同,导电性能差别较大,但可以通过改变沉积速率、薄膜厚度及退火的方法

控制薄膜电阻。出于器件封装工艺简化的考虑,实验中选用厚度为 2.5 mm 的 99 氧化铝陶瓷为衬底。

利用分辨率测试掩膜板,通过光刻技术制作了分辨率测试板,将分辨率测试板紧贴在 MCP 入射面。在系统真空度优于 1×10^{-4} Pa, MCP 两端电压为 -1900 V, MCP 出射面和 WSA 阳极电压为 -300 V, WSA 阳极接地的条件下,测量了该系统在直接读出方式下分辨率性能;在同样真空度下, MCP 两端电压为 -1850 V, MCP 出射面和 Ge 膜之间电压为 -300 V, Ge 膜和 WSA 阳极分别接地的条件下,测量了该系统在感应读出方式下的分辨率性能。其中 Ge 膜方块电阻为 120 M Ω ,陶瓷衬底和 WSA 阳极紧贴,和 MCP 输出面距离为 10 mm。图 6 分别为 2 种读出方式下分辨率板的单光子图像,采样频率为 10 MHz,采集时间为 30 min。由于入射光不均匀,从而导致分辨率板所成的像亮度不均匀。条纹在边缘部分的扭曲是因为电子云半径过大, WSA 阳极 S 电极的公共部分收集电子,从而导致电子云质心坐标计算偏差引起^[15]。从图 6 可以看到,采用感应读出方式后,除了边缘有些畸变外,系统的成像质量并没有恶化,甚至得到轻微改善。

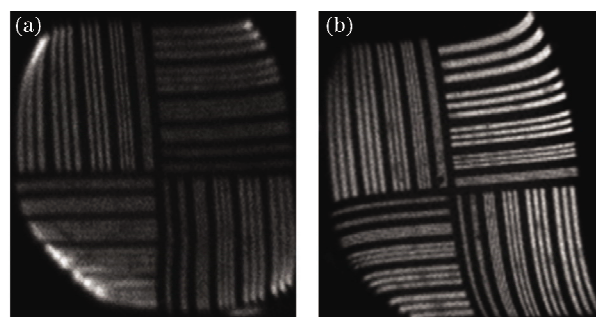


图 6 不同读出方式下分辨率板的单光子图像。(a)直接读出方式;(b)感应读出方式

Fig. 6 Single photon counting image of resolution board with different readout methods. (a) direct readout method; (b) induction readout method

图 7 分别是采用 99 氧化铝陶瓷衬底, Ge 膜方块电阻分别为 140 M Ω 和 800 M Ω 时分辨率板的单光子图像,采样频率和采集时间同上。

二者分辨率为 150 nm 左右,没有明显的差别。也许是因为选择电阻相差还较小,对系统影响变化不大。但前者的计数率为 910/s 比后者的 631/s 计数率明显高,这是因为电阻高时,电子在 Ge 膜传导时间长,会出现电荷堆积,脉冲堆积事件被脉冲堆积器剔除掉,计数率降低。但理论上电阻也不能过低,因为当电阻太低时,电荷传输速度过快,成像电荷保

持分布形状时间太短,位敏阳极上的感应电荷就不能精确反映单次光子事件的质心位置。

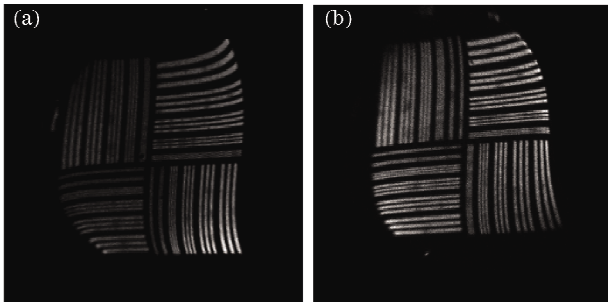


图7 不同 Ge 膜方块电阻下分辨率板的单光子图像。
(a)140 MΩ;(b)800 MΩ

Fig. 7 Single photon counting image of resolution board with different sheet resistance of Ge film. (a) 140 MΩ; (b) 800 MΩ

6 结 论

利用电子束真空蒸镀方法制作了感应读出方式光子计数成像系统的电荷感应层——Ge 薄膜。XRD 测试表明,两种衬底上沉积的 Ge 薄膜均为立方相非晶态,经过真空退火后转变为晶态。FESEM 图像表明石英玻璃衬底上的薄膜致密平整,陶瓷衬底上的薄膜比较粗糙。陶瓷衬底上的 Ge 膜电阻明显高于石英玻璃衬底上的 Ge 膜电阻,主要是因为衬底粗糙度的不同。Ge 膜电阻影响感应电荷读出方式单光子成像系统的性能,电阻较大时系统的计数率明显下降。

本文的分析结果为采用感应读出方式光子计数成像系统的 Ge 膜制备提供了可靠依据。通过优化工艺条件可以满足对 Ge 膜阻值及性能的设计要求,从而方便研究 Ge 膜电阻对器件系统性能的影响,最终选择合适阻值的 Ge 膜使系统性能最优化。

参 考 文 献

- Zhang Jianying, Hiao Shushun. Development of single photon counting system[J]. *Radio Communications Technology*, 2002, **28**(4): 63~64
张建英,郝书顺. 单光子计数系统的研制[J]. *无线电通信技术*, 2002, **28**(4): 63~64
- Liu Hualeng. Improving the off-center resolution in position emission tomography using depth-of-interaction information[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, **55**(10): 5186~5188
刘华峰. 利用作用深度信息提高正电子断层成像仪分辨率一致性[J]. *物理学报*, 2006, **55**(10): 5186~5188
- Zhu Xiangping, Zhao Baosheng, Liu Yong'an *et al.*. Experimental study on 30.4 nm extreme ultraviolet imaging detector[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(10): 1925~1929
朱香平,赵宝升,刘永安等. 30.4 nm 极紫外成像探测器的实验研究[J]. *光学学报*, 2008, **28**(10): 1925~1929
- Gu Mu, Wang Di, Ni Chen *et al.*. A pulsed X-Ray Facility for fluorescent lifetime measurement based on microchannel plate photomultiplier tube [J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, **28**(4): 813~816
顾 牡,王 迪,倪 晨等. 一种基于微通道板的脉冲 X 射线时间谱仪[J]. *光学学报*, 2008, **28**(4): 813~816
- Cao Genrui, Yu Xin, Hu Xinqi. Photon counting image acquisition technique and its applications [J]. *Acta Optica Sinica*, 1996, **16**(2): 167~172
曹根瑞,俞 信,胡新奇. 光子计数成像计数及其应用[J]. *光学学报*, 1996, **16**(2): 167~172
- Jagutzki O, Lapington J. S, Worth L. B. C *et al.*. Position sensitive anodes for MCP read-out using induced charge measurement[J]. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2002, **477**(1-3): 256~261
- Barnstedta J, Grewing M. Development and characterisation of a visible light photon counting imaging detector system[J]. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2002, **477**(1-3): 268~272
- Lapington J. S, Chakrabarti S, Cook T *et al.*. A position sensitive detector for SPIDR-a mission to map the cosmic web[J]. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2003, **513**(1-2): 159~162
- Maia J. M, Mormann D, Breskin A.. Single-UV-photon 2-D imaging with multi-GEM detectors[J]. *Nucl. Instr. and Meth. A*, 2007, **580**(1): 373~376
- Miao Zhenhua, Zhao Baosheng, Liu Yong'an *et al.*. Parameter design and technics optimization of wedge and strip anodes collector[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **37**(1): 11~16
缪震华,赵宝升,刘永安等. 楔形阳极收集器的参数设计与工艺优化[J]. *光子学报*, 2008, **37**(1): 11~16
- Miao Zhenhua, Zhao Baosheng, Liu Yong'an *et al.*. Theoretical algorithm for position sensitive of wedge and strip anode detector [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2008, **36**(12): 2215~2218
缪震华,赵宝升,刘永安等. 楔形阳极探测器位置灵敏的理论计算[J]. *光子学报*, 2008, **36**(12): 2215~2218
- Tian Minbo. *Thin Film Technologies and Materials* [M]. Beijing: Tsinghua University Press, 2006. 216
田民波. *薄膜技术与薄膜材料*[M]. 北京: 清华大学出版社, 2006. 216
- Zhang Dawei, Hong Ruijing, Fan Shuhai *et al.*. The effect of ion current density in ion beam assisted deposition[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2005, **34**(3): 477~480
张大伟,洪瑞金,范树海等. 离子辅助沉积中离子束流密度的作用[J]. *光子学报*, 2005, **34**(3): 477~480
- Zhang Yufeng, Zhang Xiwen, Ren Zhaoxing *et al.*. Ion beam assisted thin film deposition [J]. *Materials Review*, 2003, **17**(11): 40~43
张宇峰,张溪文,任兆杏等. 离子束辅助薄膜沉积[J]. *材料导报*, 2003, **17**(11): 40~43
- Zhang Xinghua, Zhao Baosheng, Miao Zhenhua *et al.*. Study on ultraviolet single photon imaing system[J]. *Acta Physica Sinica*, 2008, **57**(7): 4238~4242
张兴华,赵宝升,缪震华等. 紫外单光子成像系统的研究[J]. *物理学报*, 2008, **57**(7): 4238~4242