

文章编号 1004-924X(2014)05-1143-07

Ge 薄膜性能及其在光子计数成像探测器中的应用

李云鹏^{1, 2}, 郑鑫¹, 张宏吉¹, 王孝东¹, 陈波^{1*}, 曹健林¹

(1. 中国科学院 长春光学精密机械与物理研究所, 吉林 长春 130033;

2. 中国科学院大学, 北京 100049)

摘要:为改善光子计数成像探测器电荷感应层的性能,提高光子计数成像系统的成像质量,分别用直流磁控溅射法(DC)与射频磁控溅射法(RF)制备了不同厚度的 Ge 薄膜。利用 X 射线衍射仪(XRD)、扫描电子显微镜(SEM)、表面轮廓仪、四探针表面电阻测试仪对两种方法所制备的薄膜进行了结构特征与电学性能表征。结果表明:两种方法所制备的薄膜均为非晶态结构,DC 制备的 Ge 薄膜比 RF 制备的 Ge 薄膜稀疏,其不同膜厚下的电阻率均大于 RF 所制备的薄膜。实验显示,薄膜越厚其电学性能受氧化影响越小,电学性能越稳定。实验对比了不同方阻下 Ge 薄膜应用于探测器的成像性能,结果表明:方阻在百兆级范围内时成像效果较好,且方阻变化时成像效果变化不大,但方阻大到 $2 \text{ G}\Omega/\square$ 时会导致系统分辨率下降。

关键词:光子计数成像;磁控溅射;非晶 Ge 薄膜;电荷感应层

中图分类号:O484.4;TP212.14 **文献标识码:**A **doi:**10.3788/OPE.20142205.1143

Properties of germanium films and their applications to photon counting imaging detectors

LI Yun-peng^{1, 2}, ZHENG Xin¹, ZHANG Hong-ji¹, WANG Xiao-dong¹, CHEN Bo^{1*}, CAO Jian-lin¹

(1. *Changchun Institute of Optics, Fine Mechanics and Physics, Chinese Academy of Sciences, Changchun 130033, China;*

2. *University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China*)

* *Corresponding author, E-mail: chenb@ciomp.ac.cn*

Abstract: To improve the performance of the charge induce layer in a photon counting imaging detector and to enhance the imaging quality of the photon counting imaging system, different thickness Ge films were deposited by Radio Frequency(RF) magnetron sputtering and Direct Current(DC) magnetron sputtering, respectively. The X-ray Diffraction(XRD), Scanning Electron Microscopy(SEM), surface profiler, and the four-point probe surface resistance tester were used to analyze and characterize properties of the films deposited by two methods mentioned above. Research shows that both the Ge films are amorphous structures, and the Ge film prepared by DC is sparser than that prepared by RF, and the resistivities of Ge films with different thicknesses prepared by DC are greater than that of the films deposited by RF. The experiment indicates that the thicker the film, the more stable the electrical properties. Imaging performance of the detector with the Ge film on

收稿日期:2013-02-06;修订日期:2013-03-12.

基金项目:空间软 X 射线-极紫外波段复合型望远镜技术研究(No. 10878004)

different sheet resistances is compared experimentally, and it shows that the imaging performance is not only excellent, but also stable within hundreds of $M\Omega/\square$, but when the sheet resistance is higher than $2 G\Omega/\square$, the resolution of the system will be reduced.

Key words: photon counting imaging; magnetron sputtering; amorphous Ge film; charge induce layer

1 引言

地球磁层易受太阳剧烈活动的影响而发生大规模无规律的地磁扰动,这种扰动会危害航天、航海、通讯、导航等领域的研究活动。地球等离子体层处于地球磁层最靠近地球的区域,其尺寸与形状受地磁扰动的影响巨大,因此对它进行观测可为人类的航天活动提供可参考的空间天气预报。等离子体层含有约 5%~10%的 He^+ ,在太阳辐射下, He^+ 会共振散射出 30.4 nm 的辐射。嫦娥三号所搭载的月基极紫外(Extreme Ultraviolet, EUV)相机通过探测 30.4 nm 辐射得到了地球等离子层图像。

EUV 相机的成像系统由多层膜反射镜和光子技术成像探测器构成。基于微通道板的位敏阳极光子计数成像探测器因具有信噪比高、背景噪声低、探测量子效率高、耐辐射^[1-3]等优点,而被用在 EUV 相机中探测 30.4 nm 辐射,它由微通道板、位敏阳极和位置读出电路 3 部分组成^[4-5]。根据电荷接收方式不同,位敏阳极的成像读出方式分为直接读出方式和感应读出方式。相比直接读出方式,感应读出方式能够克服由电子云直接接触阳极生成二次电子而导致的图像畸变,因此更适合工程应用^[6-7]。Ge 薄膜作为感应读出方式中的电荷感应层,其电阻会影响电荷在膜层的扩散速度,从而影响成像电荷保持分布形状的时间常数,进而影响光子计数成像系统的性能。所以需要制备致密、均匀、电阻稳定可控的高质量 Ge 薄膜。

国内外研究者大都采用电子束蒸发与热蒸发等方法制备 Ge 膜^[7-8],其成像质量尚有提升的空间。在光子计数成像中,电荷感应层薄膜的致密度与均匀性越高,光子计数成像探测器的成像质量越高。磁控溅射法制备 Ge 薄膜的空隙组分较小,致密度与稳定性均优于电子束蒸发等蒸镀膜法^[9]。为改善光子计数成像探测器的电荷感应层

性能,提高光子计数成像系统的成像质量,本文分别采用了直流(Direct Current, DC)与射频(Radio Frequency, RF)两种磁控溅射法制备了不同厚度的 Ge 薄膜,研究了两种制备方法所制备薄膜的晶态结构、表面形貌,并分析了它们的电阻率尺寸效应及其受氧化后的电学性能变化。最后,通过实验对比了不同方块电阻下 DC 与 RF 法所制备 Ge 膜在光子计数探测器中的成像性能。

2 实验方法

Ge 薄膜由 JGP600 型四靶共溅射镀膜机制备。为保持工艺的一致性,实验所用衬底与探测器所用衬底一致,均为 $\Phi 65$ mm,粗糙度为 0.5~0.6 nm 的熔石英。装机前衬底先用中性洗涤剂清洗,再用去离子水冲洗,然后放入超声波清洗机中,依次用去离子水、丙酮、MOS 级乙醇分别超声 10 min,最后用超纯氮气吹干后装机。靶材选用纯度为 99.999% 的国产 Ge 靶(N 型, $\rho = 51.1 \sim 55.8 \Omega \cdot \text{cm}$,晶向 $\langle 111 \rangle$),溅射气体为纯度 99.999 9% 的进口高纯氩气。本底真空优于 9.0×10^{-4} Pa,溅射气压为 0.3 Pa, DC 与 RF 溅射功率均为 100 W, DC 溅射速率为 0.56 nm/s, RF 溅射速率为 0.62 nm/s,溅射前先预溅射 1 min 去除靶表面污染物。薄膜电阻采用 Jandel RM3-AR 型方阻仪测量,测量时对样品的压力控制在 20 N 左右,每个样品取 5 个不同位置进行测量,然后取平均值,以保证实验结果的可靠性,测量时室温控制在 22 $^{\circ}\text{C}$ 。微观结构用 DX2000 型 X 射线衍射仪确定,表面形貌用 JSM-7001F 型扫描电子显微镜观测,薄膜厚度与粗糙度用 Zygo 公司 NEW VIEW 6000 STP 型轮廓仪测量。

3 实验结果分析

3.1 X 射线衍射(XRD)分析

X 射线衍射(X-ray Diffraction, XRD)大角

衍射检测作为一种检测薄膜晶态结构的有效手段,具有测量方便、快捷,无破坏性等特点。图1为RF与DC法所制备Ge薄膜样品的XRD大角衍射谱图。由图可知,22°左右出现的峰包为融石英衬底的非晶衍射峰,而从10~100°均没有发现明显的Ge衍射峰,所以两种方法制备的Ge膜均为非晶态结构。这是因为Si,Ge,C,S等非金属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越小,形成非晶态的倾向越大。另外,从薄膜生长角度考虑,磁控溅射制备Ge薄膜时衬底温度较低,膜的成核密度较大,主要以弥散的原子团簇形式存在,没有大的成核中心,因而无法生长成大晶粒;只有当衬底温度较高时,少数大势阱才能束缚住粒子,进而有较大的成核中心,原子团才可生长成晶粒。Ge薄膜的晶化温度为350~400℃,本实验的衬底温度仅为70℃,没有达到Ge薄膜的晶化温度,因此RF与DC所制备的Ge薄膜均为非晶态结构。

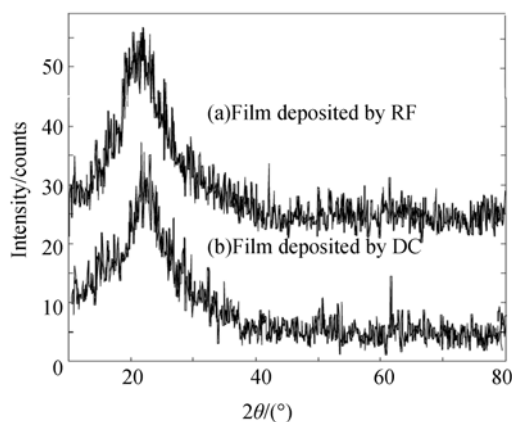


图1 Ge薄膜X射线大角衍射曲线

Fig. 1 XRD patterns of Ge films

3.2 Ge表面形貌分析

图2为RF与DC法制备的Ge薄膜的SEM表面形貌照片,两个样品的薄膜厚度均为30nm。从图中可以看到,两种薄膜均由颗粒团簇紧密排列而成,直径在10~50nm不等,其中颗粒团簇由Ge原子团聚形成,并且已生长成连续的薄膜覆盖衬底。图2(a)所示的薄膜连续、平整、表面致密,颗粒之间空隙很小,而图2(b)所示的薄膜颗粒之间连接疏松,界面明显,存在较多空

隙。由此可见,DC法制备薄膜的致密度比RF法的差。图3为两种薄膜的粗糙度测试图,RF法制备Ge薄膜的粗糙度RMS值为0.75nm,PV值为5.87nm;DC法制备Ge薄膜的粗糙度RMS值为1.49nm,PV值为31.1nm,说明DC法制备的Ge薄膜比RF法制备的Ge薄膜表面平整度低,表面更为粗糙,这与SEM所观测的结论一致。

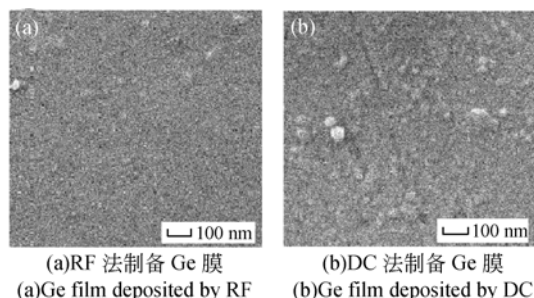


图2 Ge薄膜扫描电镜照片

Fig. 2 SEM micrographs of Ge films

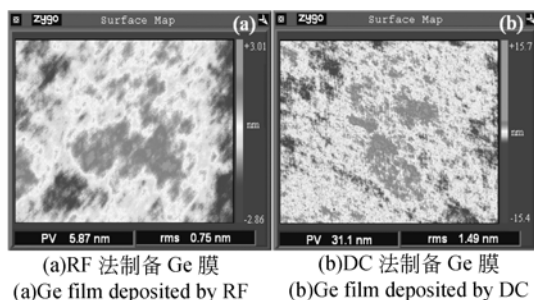


图3 Zygo轮廓仪得到的Ge膜粗糙度测试图

Fig. 3 Surface roughness patterns of Ge films measured by Zygo profiler

3.3 薄膜的电学性能分析

图4为RF与DC法所制备的Ge薄膜电阻率随厚度的变化曲线。如图所示,膜厚在5~20nm,电阻率随着薄膜厚度的减小而急剧增大。该现象称为薄膜的电阻率尺寸效应,是由薄膜的导电机制造成的。金属电阻形成的根源是自由电子碰撞发生非弹性散射,从而失去从外场获得的定向速度,这种碰撞引起的散射可能发生于电子-表面、电子-晶界、电子-空隙边界。块体材料中,自由电子与表面碰撞的几率很小,可以忽略,所以块体材料的电阻率与物体尺寸无关;而对薄膜来说,当膜厚接近或者小于电子平均自由程时,自由电子受到表面、晶界的散射作用显著,所以

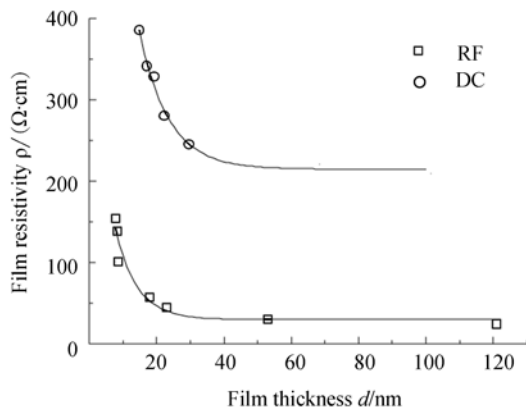


图 4 Ge 膜电阻率随厚度变化曲线

Fig. 4 Curves of Ge film resistivity with thickness

电阻率随着薄膜厚度的减小而急剧增大。通常采用 Fuchs-Sondheimer (F-S) 模型以及 Mayadas-Shatzkes (M-S) 模型分析薄膜的电阻率尺寸效应,前者侧重考虑膜厚方向两个边界对电子的非镜面反射,后者侧重描述膜内晶界对电子的散射作用。事实上,对于较薄的薄膜,表面和晶界对传导电子的散射都是构成薄膜电阻率尺寸效应的重要原因^[10],FS-MS 模型^[11]将两种作用机制统一起来。电阻率表达式为:

$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + \frac{3\lambda}{8l}(1-P) + \frac{(1.5)\lambda R'}{d(1-R')} \right\}, \quad (1)$$

其中: ρ , ρ_0 分别为薄膜与块体的电阻率, d 和 l 分别为晶粒尺寸与膜厚, P 为镜面反射系数, λ 为电子平均自由程, R' 为晶界散射系数,是晶界散射后有效传导电子的比例。公式(1)第三项反映了晶界散射对电阻率的影响,本文制备的 Ge 薄膜为非晶态, R' 为 0,整理式(1)可得:

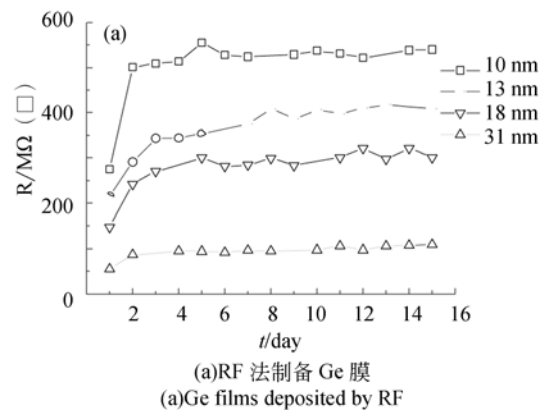
$$\rho = \rho_0 \left\{ 1 + \frac{3\lambda}{8l}(1-P) \right\}. \quad (2)$$

由式(2)可以看出,膜厚 l 在接近或小于电子平均自由程 λ 时,电阻率随膜厚的减小而显著增大。因为在这一厚度范围内,膜厚越小,薄膜表面对自由电子的散射几率越大,电阻率越大。而当膜厚 l 远大于电子平均自由程 λ 时,这一项可以忽略,两界面对自由电子散射的影响为零,薄膜电阻率接近块体的电阻率。式(2)定性解释了图 3 所示 Ge 薄膜的电阻率尺寸效应,即 DC、RF 法制备的 Ge 薄膜电阻率在接近 Ge 电子平均自由程时,在 5~20 nm 电阻率随膜厚的减小而迅速增大。

对比图 4 两条曲线可知,厚度相同的情况下,DC 法制备的 Ge 薄膜的电阻率大于 RF 法制备的 Ge 薄膜。其主要原因是 DC 法制备的 Ge 薄膜较 RF 法制备的 Ge 薄膜空隙组分更大,薄膜更为疏松,自由电子被空隙边界散射的几率更大。图 2 也印证了这点,图 2(b)中 DC 法制备的 Ge 薄膜表面排列的疏松颗粒更多,而图 2(a)中 RF 法制备的薄膜表面平整、致密。

3.4 Ge 薄膜的氧化特性

Ge 薄膜暴露在空气中表面极易被氧化成 GeO_2 ,磁控溅射的非晶 Ge 薄膜暴露在空气中形成的氧化层厚度为 0.5~1 nm^[12]。 GeO_2 的电阻率为 $10^5 \Omega \cdot \text{cm}$,所以随着暴露在空气中的时间增加,薄膜氧化层的厚度逐渐增加,薄膜电阻也随之增加。图 5 所示为不同薄膜厚度情况下,RF 与 DC 两种方法制备的 Ge 薄膜电阻随着氧化时间的变化情况。由图可知,所有的 Ge 薄膜样品的电阻在暴露于空气中的最初 4 天内迅速增加,而后趋于缓慢,最后达到稳定。可见氧化层是在最初的几天形成的,而后只有少量氧原子继续向薄膜内部渗透,电阻缓慢增加。图 5(a)为不同厚度下 RF 法制备的 Ge 薄膜电阻随时间的变化曲线,15 天内 10 nm Ge 薄膜的电阻增加量为 256 $\text{M}\Omega/\square$,而 31 nm Ge 薄膜的电阻增加量为 54 $\text{M}\Omega/\square$,增加量仅为前者的 1/5。由此可见,薄膜厚度越大,氧化后电阻的增加量越小。图 5(b)所示 DC 法制备的薄膜也呈现相同的趋势,15 天内 23 nm Ge 薄膜的电阻增长了 180 $\text{M}\Omega/\square$,100 nm Ge 薄膜的电阻仅增长了 25 $\text{M}\Omega/\square$ 。由此可知,薄膜越厚,电学性能受氧化的影响越小,电阻越稳定。

(a) RF 法制备 Ge 膜
(a) Ge films deposited by RF

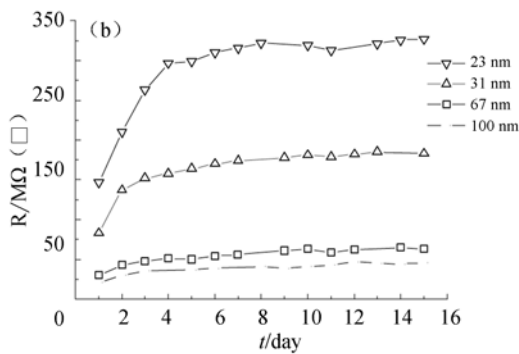


图 5 不同厚度 Ge 膜电阻随时间变化曲线

Fig. 5 Curves of Ge film resistivity with time under different thicknesses

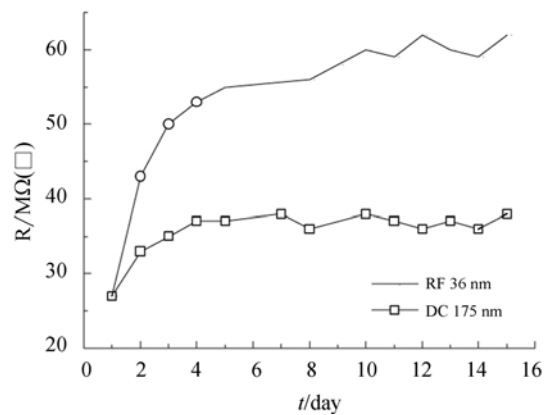


图 6 相同初始电阻不同方法制备 Ge 膜电阻随时间变化曲线

Fig. 6 Curves of Ge film resistance deposited by different methods with time with same initial resistance

图 6 为初始电阻相同时,两种 Ge 薄膜经氧化后电阻的变化情况。随氧化时间的增加,DC 法制备的薄膜的电阻增加量更小,更加稳定。这是因为这类薄膜电阻率比 RF 法制备的薄膜电阻率大,且相同电阻下前者的厚度(175 nm)比后者(36 nm)大很多,所以 DC 法制备的薄膜的电学性能更稳定。

4 Ge 薄膜电阻对系统性能的影响

图 7 为探测器成像性能检测装置,整套设备由紫外光源、滤光片、会聚透镜、光阑、平行光管、真空系统、分辨率检测板、光子计数成像探测器组成。其中,分辨率检测板是根据美国空军 1951 年制定的分辨率标准(即 USAF1951)制作的。图 8(a)、8(b)、8(c)为电阻分别为 300 MΩ/□、500 MΩ/□、2 GΩ/□,RF 法制备的 Ge 薄膜的光子计数成像探测器所成像,如图所示,成像效果较

好,无明显畸变,其分辨率分别为 2.52,2.24,2.0 lp/mm。由此可知,Ge 薄膜在百兆级的电阻范围内,成像效果相差不大,但当电阻大于 2 GΩ/□时,会导致分辨率下降,如图 8(c)所示。这是因为电阻较小时,薄膜接收的电荷泄放时间变短,脉冲堆积时间变少,分辨率较好;而当电阻过大时,电荷难以通过接地电极释放,影响接下来的电子云探测,导致分辨率变差。图 8(d)为 DC 法制备的薄膜电阻为 300 MΩ/□时系统所成的像,其分辨率为 2.52 lp/mm,与相同电阻下 RF 法制备的 Ge 薄膜系统的成像分辨率相同。Ge 薄膜电阻为 300 MΩ/□时,图 8(a)中 RF 法所制备薄膜的厚度为 18 nm,而图 8(d)中 DC 法所制备薄膜为 80 nm。由 3.4 节所得的结论可知,薄膜越厚电阻越稳定,显然 DC 法所制备薄膜更厚,受氧化影响更小,电阻更为稳定,环境适应能力更强。

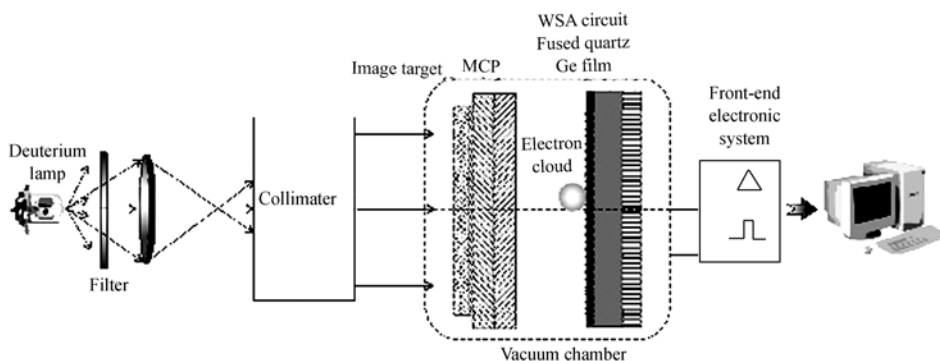


图 7 光子技术成像探测器成像装置示意图

Fig. 7 Sketch of experimental equipment of photon counting imaging detector

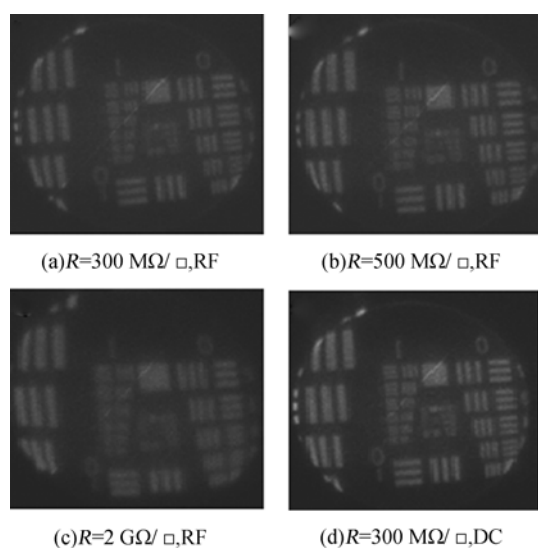


图 8 不同 Ge 薄膜电阻下分辨率板的成像图

Fig. 8 Photon counting images of resolution board with different Ge film resistances

5 结 论

本文分别用 DC 和 RF 两种方法制备了不同

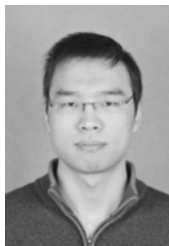
厚度的 Ge 薄膜作为光子计数成像探测器的电荷感应层, 两种 Ge 薄膜均为非晶态结构, RF 法所制备的薄膜较 DC 法制备的薄膜更平整、致密, 薄膜颗粒间空隙更小。两者在电学性能上均体现出电阻率的尺寸效应, DC 法制备的薄膜由于结构更疏松, 相同厚度下的薄膜电阻率均比 RF 法制备的薄膜大。分析了不同厚度 Ge 薄膜受氧化后电阻的变化情况, 得出了 Ge 薄膜越厚, 电阻受氧化层影响越小, 电学性能越稳定的结论。Ge 薄膜作为光子计数成像系统的电荷感应层, 方阻在百兆级范围内探测器成像效果较好, 而且分辨率相差不大, 但方阻为 2 GΩ/□时分辨率下降明显。DC 与 RF 法所制备 Ge 膜的方阻同为 300 MΩ/□时, 探测器的成像效果也相同; 但由于 DC 法制备的薄膜的电阻率更大, 相应的膜厚也更大。薄膜越厚电学性能越稳定的结论表明, 使用 DC 法制备的 Ge 薄膜作为光子计数成像探测器的电荷感应层, 探测器的成像性能会更稳定。

参考文献:

- [1] 尼启良, 何玲平, 刘世界. 使用感应电荷位敏阳极的极紫外单光子成像系统[J]. 光学精密工程, 2010, 18(12):2543-2548.
NI Q L, HE L P, LIU SH J, *et al.*. Extreme ultraviolet single photon-counting imaging system based on induced charge position-sensitive anode [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2010, 18(12):2543-2548. (in Chinese)
- [2] 尼启良, 韩素立, 陈斌, 等. 球面微通道板在极紫外波段的量子探测效率[J]. 光学精密工程, 2011, 19(11):2602-2607.
NI Q L, HAN S L, CHEN B, *et al.*. Quantum detection efficiency of spherical microchannel plate in extreme ultraviolet[J]. *Opt. Precision Eng.*, 2011, 19(11):2601-2607. (in Chinese)
- [3] 卜绍芳, 尼启良, 何玲平, 等. 极紫外波段微通道板光子计数探测器[J]. 中国光学, 2012, 5(3):302-309.
BU SH F, NI Q L, HE L P, *et al.*. Microchannel plate photon counting detector in UV range [J]. *Chinese Optics*, 2012, 5(3):302-309. (in Chinese)
- [4] 刘永安, 鄢秋荣, 盛立志, 等. 电荷云尺寸对紫外光子计数成像探测器性能的影响[J]. 物理学报, 2011, 60(4):048501.
LIU Y A, YAN Q R, SHENG L ZH, *et al.*. Influence of charge cloud size on performance of UV photon-counting imaging detector [J]. *Acta Phys. Sin.*, 2011, 60(4):048501. (in Chinese)
- [5] 李敏, 范鲜红, 尼启良, 等. 微通道板在 12~40 nm 波段量子效率的实验研究[J]. 光学精密工程, 2008, 16(1):1-5.
LI M, FAN X H, NI Q L, *et al.*. Quantum efficiency of microchannel plate in 12-40 nm [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2008, 16(1):1-5. (in Chinese)
- [6] 尼启良, 卜绍芳, 刘世界, 等. 微通道板光子计数成像探测器预处理实验研究[J]. 光子学报, 2012, 41(6):658-663.
NI Q L, BU SH F, LIU SH J, *et al.*. Preconditioning experiment research of microchannel plate photon counting imaging detector [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2012, 41(6):658-663. (in Chinese)
- [7] JAGUTZKI O, LAPINGTON J S, WORTH L B C, *et al.*. Position sensitive anodes for MCP read-out using induced charge measurement [J]. *Nuclear*

- Instruments and Methods in Physics Research*, 2002, 477:256-261.
- [8] 赵菲菲,赵宝升,张兴华,等. Ge薄膜特性及其在光子计数成像系统中的应用[J]. *光学学报*, 2009, 29(11):3236-3240.
ZHAO F F, ZHAO B SH, ZHANG X H, *et al.*. Properties of germanium thin film and its application in photon counting imaging system[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(11):3236-3240. (in Chinese)
- [9] SANDE J C G, AFONSO C N, ESCUDERO J L, *et al.*. Optical properties of laser-deposited a-Ge films: a comparison with sputtered and e-beam-deposited films [J]. *Optical Society of America*, 1992, 31(28):6133-6138.
- [10] 唐兆麟,黄荣芳,闻立时. 超薄铝膜电导特性的原位测量研究[J]. *材料研究学报*, 1996, 32(3):308-312.
- TANG ZH L, HUANG R F, WEN L SH. Mechanism of size effect of electric conductivity in ultra-thin metal film[J]. *Chinese Journal of Materials Research*, 1996, 32(3):308-312. (in Chinese)
- [11] SINHA M K, MUKHERJEE S K, PATHAK B, *et al.*. Effect of deposition process parameters on resistivity of metal and alloy films deposited using anodic vacuum arc technique [J]. *Thin Solid Films*, 2006, 515:1753-1757.
- [12] VICTOR E, HENRICH, JOHN C C. Auger spectroscopy studies of the oxidation of amorphous and crystalline germanium [J]. *Journal of Applied Physics*, 1975, 46(3):1206-1213.

作者简介:



李云鹏(1988—),男,内蒙古呼伦贝尔人,博士研究生,2010年于电子科技大学获得学士学位,主要从事极紫外-软X射线多层膜领域及薄膜空间环境适应领域的研究。E-mail: lypciomp@126.com



陈波(1961—),男,吉林长春人,博士,研究员,博士生导师,1984年于吉林大学获得学士学位,1990年,2003年于长春光机所分别获得硕士、博士学位,主要从事软X射线-极紫外波段光学和空间光学的研究。E-mail: chenb@ciomp.ac.cn

(版权所有 未经许可 不得转载)