光电器件

DOI：10.16818/j.issn1001－5868.2024012001

基于大厚度六方氮化硼中子探测器的制备

刘敬润[1]，曹　炎[2,5]，刘晓航[1]，范盛达[1]，王　帅[1]，陈　曦[4]，
刘洪涛[2]，刘艳成[2]，赵江滨[3]，何高魁[3]，陈占国[1*]

（1. 吉林大学 电子科学与工程学院，长春 130012；2. 上海应用物理研究所，上海 201800；3. 中国原子能科学研究院 核技术综合研究所，北京 102413；4. 长春理工大学 物理学院，长春 130022；5. 中国科学院大学，北京 100049）

摘　要： 六方氮化硼是一种中子敏感材料。介绍了使用低压气相化学沉积在 1 673 K 下以大约 20 μm/h 的生长速率制备了高质量 203 μm 厚的六方氮化硼。在氮化硼的两侧沉积厚度为 100 nm 的金电极，制备了垂直结构的六方氮化硼中子探测器。该器件的电学性质表明制备的六方氮化硼材料的迁移率寿命的乘积（$\mu\tau$）为 2.8×10^{-6} cm^2/V，电阻率为 1.5×10^{14} Ω·cm。在 850 V 电压下，该探测器对热中子的探测效率为 34.5%，电荷收集效率为 60%。

关键词： 宽禁带半导体；六方氮化硼；中子探测；低压气相化学沉积；深紫外光电探测器

中图分类号： TL814；O571.53；TL816.3　**文章编号：** 1001－5868(2024)03－0415－05

Neutron Detectors Based on Large-Thickness Hexagonal Boron Nitrides

LIU Jingrun[1], CAO Yan[2,5], LIU Xiaohang[1], FAN Shengda[1], WANG Shuai[1], CHEN Xi[4], LIU Hongtao[2], LIU Yancheng[2], ZHAO Jiangbin[3], HE Gaokui[3], CHEN Zhanguo[1]

(1. State Key Lab. of Integrated Optoelectronics, College of Electronic Science and Engin., Jilin University, Changchun 130012, CHN; 2. Shanghai Institute of Appl. Phys., Shanghai 201800, CHN; 3. Dept. of Nuclear Technology and Application, China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, CHN; 4. School of Physics, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, CHN; 5. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, CHN)

Abstract: In this study, we prepare a high-quality 203 μm-thick hexagonal boron nitride (h-BN) (which is neuron-sensitive) using low-pressure chemical vapor deposition at 1 673 K, achieving a growth rate of approximately 20 μm/h. We fabricate h-BN neutron detectors with vertical structures by depositing 100 nm-thick Au electrodes on both sides of h-BN. Our electrical transport measurement results show that the prepared h-BN material possesses a mobility-life product ($\mu\tau$) and resistivity of 2.8×10^{-6} cm^2/V and 1.5×10^{14} Ω·cm, respectively. The neutron detector based on the 203 μm-thick h-BN exhibits neutron detection and charge collection efficiencies of 34.5% and 60%, respectively, at 850 V when irradiated by thermal neutrons from Am-Be sources.

Key words: wide-bandgap semiconductor; hexagonal boron nitride; neutron detection; low pressure chemical vapor deposition; deep ultraviolet photodetector

0　引言

目前主流的中子探测器主要有三种：气体中子探测器、闪烁体中子探测器和半导体中子探测器[1-4]。在气体探测器中以^{3}He气体中子探测器最为典型，^{3}He气体中子探测器因其具有较高的热中

收稿日期：2024－01－20.
基金项目：国家自然科学基金项目(62174066，62275098，62304026，20230101343JC).
* **通信作者：**陈占国

子捕获截面(～5 330 barns)而得到广泛应用;但由于^{3}He气体稀缺,使其制备成本变高,以及探测器体积大、工作气压高(对于直径为5.72 cm的管约为20个大气压)、操作电压高(大于1 000 V)、响应速度慢(大于1 ms)等缺点限制了^{3}He气体中子探测器的应用[5-7]。闪烁体中子探测器是在闪烁体中掺入中子灵敏材料,与中子反应后产生次级带电粒子,次级带电粒子与闪烁体相互作用后产生光信号来进行中子探测;它具有体积小、探测效率高并且可以探测快中子等优点,但容易受到γ射线的干扰,其被限制在某些特殊环境中使用[8-11]。微结构半导体中子探测器(MSND)通常是通过在硅(Si)上蚀刻沟槽并用转换材料(^{6}LiF或^{10}B)填充来制造的,其探测效率由沟槽的结构和填充材料的密度决定[12-13];商业MSND的中子探测效率约为30%,然而,MSND的制备工艺复杂,存在自吸收效应且漏电流大的问题[14-15]。

六方氮化硼(h-BN)是一种Ⅲ-Ⅴ族宽禁带半导体材料,具有约6.0 eV的禁带宽度和类石墨层状结构,在深紫外探测、单光子发射和中子探测中具有很好的应用前景[16-19]。自然界中硼有两种同位素:^{10}B(丰度19.8%)和^{11}B(丰度80.2%)。同位素^{10}B具有大的热中子俘获截面($\sigma=3\,840$ barns或3.84×10^{-21} cm^{2})[20],天然h-BN中^{10}B原子的密度为$N(^{10}B)=1.1\times10^{22}$ cm^{-3}。h-BN的热中子吸收系数和吸收长度分别为$\alpha=N(^{10}B)\sigma=42.2$ cm^{-1}和$\lambda=\alpha^{-1}=237$ μm[21]。对于100%的富集^{10}B的h-BN(h-^{10}BN),热中子吸收长度应比天然h-BN中的热中子吸收长度小5倍,即$\lambda=47.4$ μm[22]。当^{10}B原子捕获中子时,它会发生以下核反应:

$$^{10}_{5}B+^{1}_{0}n\longrightarrow^{7}_{3}Li(1.015\ MeV)+^{4}_{2}\alpha(1.77\ MeV)\ 6\% \quad (1(a))$$

$$^{10}_{5}B+^{1}_{0}n\longrightarrow^{7}_{3}Li^{*}(0.84\ MeV)+^{4}_{2}\alpha^{*}(1.47\ MeV)\ 94\% \quad (1(b))$$

^{10}B与中子核反应产生的次级粒子(^{4}α和^{7}Li粒子)具有较大的动能,这些次级粒子将在h-BN体内传输,并与晶格原子发生碰撞,产生大量的电子-空穴对。产生的电子-空穴对可以被电场分离并被电极收集,所收集的电荷信号作为热中子的探测信号。h-BN是制造直接固体热中子探测器的理想材料。在h-BN中子探测器中,中子吸收和电荷收集发生在同一层中,避免了自吸收效应。与间接转换半导体中子探测器相比,h-BN中子探测器在理论上可以提供更高的热中子探测效率。此外,由于本征h-BN的电阻率非常高($\rho>10^{13}$ Ω·cm),并且h-BN的组成原子(B和N)的原子序数较低,使得h-BN探测器将具有非常低的漏电流,并且对伽马光子不敏感[23-25]。

h-BN的关键材料参数包括载流子迁移率与寿命的乘积($\mu\tau$)、h-BN的电阻率(ρ)和h-BN的厚度。通过改善h-BN的晶体质量,可以提高材料的$\mu\tau$和ρ,进而使得h-BN中子探测器的电荷收集和探测灵敏度得到提高[26]。由于热中子具有较强的穿透能力,有必要制备大厚度的h-BN来提高中子吸收率。

在本文中,使用低压气相化学沉积(LPCVD)技术,以三氯化硼(BCl_3)和氨(NH_3)作为前驱体,在蓝宝石衬底上生长了厚度在200 μm以上的高质量h-BN,并通过退火工艺进一步提高h-BN的结晶质量。此外,利用该h-BN制备出垂直结构的中子探测器并测试了中子响应。

1 实验

1.1 大厚度h-BN材料的生长

中子探测效率取决于h-BN的厚度。为了制备厚度超过200 μm的h-BN材料,h-BN的生长采用了如下的工艺参数:生长温度为1 673 K、生长压强为200 Pa、BCl_3和NH_3的反应源流量分别为20和60 cm^{3}/min、生长时间为10 h,在尺寸为1.6 cm×1.6 cm的蓝宝石(0002)衬底上进行了h-BN的生长。在上述条件下生长的h-BN样品的照片如图1所示。生长的大厚度h-BN由于其自支撑性质可以与蓝宝石衬底分离。尽管厚度较大,h-BN样品仍表现出一定的透明度。通过光学显微镜测量出h-BN的厚度,并估计出h-BN的生长速率。如图1中插图所示。h-BN的厚度测量为203 μm,其平均生长速率约为20 μm/h。

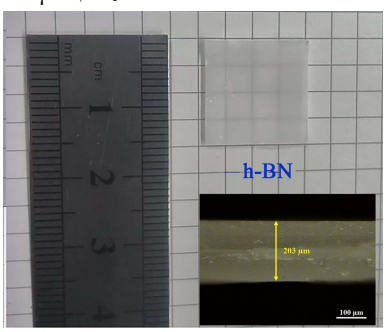


图1 制备的透明h-BN样品的照片,插图是h-BN样品的横截面

通过 XRD 对生长的 h-BN 的质量进行了表征，结果如图 2 所示。XRD 测试是在与蓝宝石衬底分离的 h-BN 样品上进行的，因此在 XRD 图中没有蓝宝石峰位置。从图 2 中可以清晰地观察到 h-BN (002)和(004)晶面的衍射峰，h-BN(002)峰位于 26.89°处，半峰全宽(FWHM)为 0.88°，偏离 26.7°处的标准峰位置。导致这种现象的原因有两种：首先是腔室温度过高，加剧了气相反应，部分反应源会在衬底上方发生反应生成 BN，而不是在衬底上发生反应生成 h-BN；其次 BCl_3 和 NH_3 反应伴随着副产物 NH_4Cl 的产生，长时间的高温生长会加剧 NH_4Cl 的生成，寄生反应增大导致生长的 h-BN 质量变差。

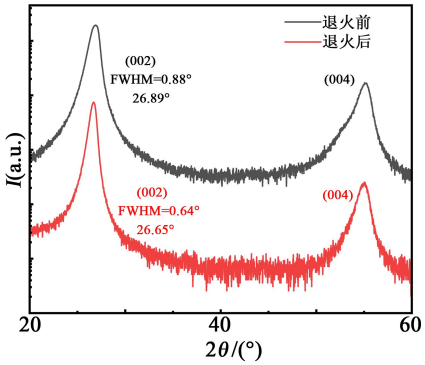


图 2　大厚度 h-BN 退火前后的 XRD 扫描图谱

为了提高 h-BN 的质量对其进行退火操作。具体的退火工艺参数为：在 N_2 氛围条件下，退火温度设为 1 923 K，退火时间为 2 h。从图 2 可以看到退火后 h-BN 半峰宽从 0.88°降低至 0.64°，峰位位于 26.65°更接近于 h-BN 的标准峰位，质量得到明显改善。这证明退火工艺可以提高 h-BN 的质量，为制备 h-BN 深紫外光电探测器和中子探测器奠定了基础。

1.2　六方氮化硼中子探测器的中子响应

通过在 203 μm 厚的 h-BN 两侧沉积厚度为 100 nm、面积为 12 mm^2 (4 mm×3 mm)的 Au 电极，制备出具有垂直结构的 h-BN 中子探测器。实际上，载流子收集效率是影响中子探测效率的一个关键因素，可以用光生载流子的 $\mu\tau$ 来评估。$\mu\tau$ 可以被视为载流子在复合或俘获发生之前，施加单位电场时行进的距离。$\mu\tau$ 越大，表明探测器吸收中子产生的载流子越容易被电极收集，中子探测效率越高。将探测器的光电流的 I-V 特性曲线使用 Many's 方程进行拟合可以求出 $\mu\tau$ 优值。Many's 方程可表示为：

$$I(V)=I_0\left[\frac{V\mu\tau\left(1-\exp\left(-\frac{L^2}{V\mu\tau}\right)\right)}{L^2\left(1+\frac{sL}{\mu V}\right)}\right] \tag{2}$$

式中，V 是的两个电极之间施加的偏置电压，L 是电极间的距离，s 是表面复合速度，$s/\mu(E_s)$ 是表面复合场。假设电子和空穴的 $\mu\tau$ 的乘积是相同的。为了能够收集到载流子，要求其载流子的复合时间大于在体内的传输时间。载流子在体内的传输时间可以表示为：$\tau_t=L/\mu E=L^2/\mu V$。要满足 $\tau>\tau_t$，即：$\mu\tau\geqslant\mu\tau_t=L^2/V$。图 3 为 L，$\mu\tau$，V 的关系图，制备的中子探测器的性能指标要符合 $\mu\tau\geqslant L^2/V$，即图中直线右上方区域可达到探测中子的要求。

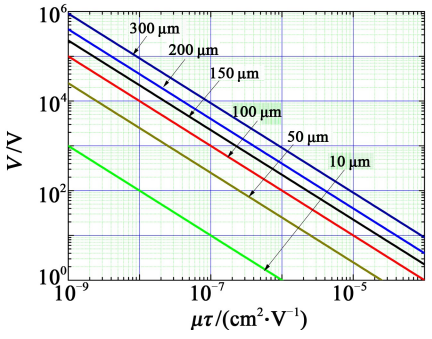
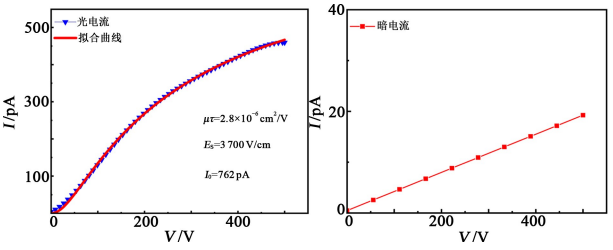


图 3　h-BN 中子探测器探测中子性能的要求图

通过深紫外汞灯测试光电流与电压的关系并使用 Many's 方程进行了拟合。实验测得和方程拟合的 I-V 曲线如图 4(a)所示，可以获得载流子的 $\mu\tau=2.8\times10^{-6}$ cm^2/V，满足 203 μm 厚度中子探测的性能指标。此外，探测器的暗电流如图 4(b)所示。该探测器拥有较大的电阻率 $\rho=1.5\times10^{14}$ Ω·cm，较小的泄露电流，有利于中子信号的探测。



(a) 光电流与偏置电压的关系　　(b) 暗电流与偏置电压的关系

图 4　h-BN 中子探测器电流与电压的关系

在制备的 h-BN 探测器的基础上，构建了如图 5 所示的中子探测系统。制备的中子探测器用于吸收中子和产生电信号，然后依次连接到电荷敏感前置放大器、脉冲整形放大器、多通道分析仪(MCA)和计算机。电荷敏感前置放大器可以放大信号，同时

提高信噪比。放大后的脉冲信号由脉冲整形放大器进一步整形和放大，并输入到多通道分析仪中，以获得^{10}B 与中子在 h-BN 探测器中反应产生的脉冲高度谱。为了屏蔽电子噪声，电荷敏感前置放大器和 h-BN 中子探测器都置于接地的铝盒内。

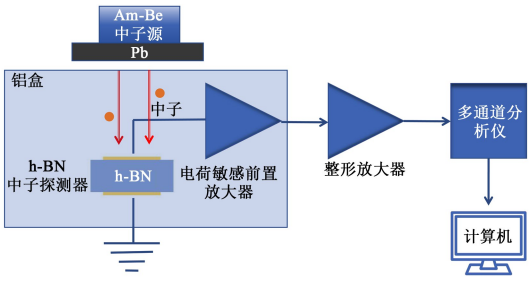


图 5 h-BN 探测器的中子探测系统示意图

在测量系统中，使用 Am-Be 中子源来提供热中子。通过校准的探测器测量出中子源出口 10 cm 处的热中子通量为 35 n/(s·cm^2)。在 850 V 的偏置电压下，将面积为 12 mm^2 的 h-BN 中子探测器放在该位置，并用中子源对其照射 5 分钟，多次测试 h-BN 探测器中子响应的脉冲高度谱，结果如图 6 所示。相同条件下，在没有任何辐射暴露的情况下测量相应的“暗”响应。电压脉冲的信号对应检测到的中子信号，通过将脉冲高度谱中的中子辐照时的响应结果减去背景噪声获得检测到的中子的数量。从中子辐照的脉冲高度谱中得到，在 90 通道处出现一个能谱峰是$^4\alpha+^7$Li 的峰位，因为与器件厚度相比，^{7}Li 和$^4\alpha$ 粒子在 h-BN 中的行进范围都很短(^{7}Li 约为 2 μm，$^4\alpha$ 约为 5 μm)，产生的次级粒子会将所有能量都沉积在 h-BN 体内，故大部分计数为 $^4\alpha+^7$Li 的计数。经过 5 分钟的中子计数，探测器共收集 435 个中子响应，中子探测效率为 34.5%。理论上，h-BN 厚度与热中子吸收效率之间的关系可以表示为：

$$P(d)=1-e^{-d/\lambda} \tag{3}$$

式中，P 是中子吸收效率，d 是 h-BN 的厚度，λ 是中子吸收长度，e 为常数。通过方程(3)可以计算出，理论上厚度为 203 μm 的 h-BN 能够吸收 57.5%的中子，进而可以得到所制造的 h-BN 中子探测器的载流子收集效率约为 60%。

然而，60%的载流子收集效率表明检测器仍具有改进的空间。例如，可以提高 h-BN 晶体的结晶质量，因为具有结晶质量高的 h-BN 材料存在的电荷陷阱较少，有利于载流子的传输，在电极两端更容易收集到中子辐照下产生的载流子。此外，通过使用富集的^{10}B 源来制备 h-BN，h-BN 中子探测器的中子探测效率可以提高至少 1.7 倍，这为进一步开发中子探测器提供了可能性。

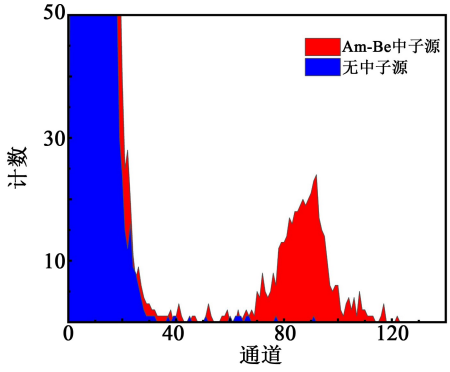


图 6 中子辐照前后的脉冲高度谱

2 总结

大厚度 h-BN 对于提高中子探测效率至关重要，LPCVD 技术可以使 h-BN 生长的速率达到 20 μm/h。本文成功地制备出 203 μm 厚的 h-BN，并用其制备的垂直结构的中子探测器实现了 34.5%的探测效率。通过 CVD 方法生长的大厚度 h-BN 表现出良好的载流子输运特性，在 850 V 的偏置电压下实现 60%的电荷收集效率。大厚度 h-BN 制备中子探测器不仅可以提高中子的吸收效率，而且使大部分次级粒子沉积在 h-BN 体中。随着器件结构的优化和 h-BN 材料质量的提高，h-BN 中子探测器有望在更多领域找到潜在的应用，以支持核科学研究和核能应用的安全。

参考文献：

[1] Lee S K, Son J B, Jo K H, et al. Development of large-area composite stilbene scintillator for fast neutron detection[J]. J. Nucl. Sci. Technol., 2013, 51(1): 37-47.

[2] Liu L, Ouyang X, Gao R, et al. Latest developments in room-temperature semiconductor neutron detectors: Prospects and challenges[J]. Sci. China Phys., Mech. Astron., 2023, 66(3): 232001.

[3] Desai S S, Rao M N. Effect of temperature on performance of Boron Trifluoride (BF_3) gas-based neutron proportional counters[J]. Radiat. Meas., 2021, 144: 106593.

[4] Xing Z N, Liu Y, Zhu G Z, et al. Neutron radiation detection [J]. Appl. Mech. Mater., 2014, 668-669: 932-935.

[5] Luzhanchuk Y V. Investigation into the neutron detector for a radiation monitor[J]. Instrum. Exp. Tech., 2022, 65(3): 382-385.

[6] Fares M, Messai A, Begaa S, et al. ^{3}He proportional counter development for thermal neutron detection [J]. Radiat.

Detect. Technol. Methods, 2021, 5(2): 264-272.

[7] Sacchetti F, Colonna N, Faccini R, et al. ^{3}He-free neutron detectors and their applications[J]. Eur. Phys. J. Plus, 2015, 130(3): 53.

[8] Balmer M J I, Gamage K A A, Taylor G C. An investigation into a suitable scintillator for localising neutron capture within a detector[J]. J. Instrum., 2014, 9(1): P01007-P01007.

[9] Katagiri M, Sakasai K, Matsubayashi M, et al. Neutron/γ-ray discrimination characteristics of novel neutron scintillators [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2004, 529(1/3): 317-320.

[10] Trunov D N, Marin V N, Sadykov R A, et al. Multilayer high-performance neutron scintillation counter based on SiPM and an organic light guide[J]. J. Surf. Invest., 2022, 16(5): 826-830.

[11] Zhou H, Xiao W, Liu H, et al. A linear separation method for neutron/gamma discrimination with organic scintillators [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2023, 1048: 167879.

[12] Bellinger S L, Fronk R G, McNeil W J, et al. Enhanced variant designs and characteristics of the microstructured solid-state neutron detector[J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2011, 652(1): 387-391.

[13] Nandagopala Krishnan S S, Avila-Avendano C, Shamsi Z, et al. ^{10}B conformal doping for highly efficient thermal neutron detectors[J]. ACS Sensors, 2020, 5(9): 2852-2857.

[14] Ochs T R, Bellinger S L, Fronk R G, et al. Improved manufacturing and performance of the dual-sided microstructured semiconductor neutron detector (DS-MSND) [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2020, 954: 161696.

[15] Ochs T R, Fronk R G, Bellinger S L, et al. Design and performance considerations for dual-sided microstructured semiconductor neutron detectors [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2020, 951: 163006.

[16] Ogawa S, Fukushima S, Shimatani M. Hexagonal boron nitride for photonic device applications: A review [J]. Materials, 2023, 16(5): 2005.

[17] Li C, Xu Z Q, Mendelson N, et al. Purification of single-photon emission from hBN using post-processing treatments [J]. Nanophotonics, 2019, 8(11): 2049-2055.

[18] Sun Z H, Huang Q, Zhang Y, et al. First-principle calculation study of $(C_N)_3V_B$ defect in hexagonal boron nitride monolayer[J]. Acta Phys. Sin., 2021, 70(3): 033102.

[19] Chen X, Tan C, Liu X, et al. Growth of hexagonal boron nitride films on silicon substrates by low-pressure chemical vapor deposition[J]. J. Mater. Sci.: Mater. Electron., 2021, 32(3): 3713-3719.

[20] Maity A, Grenadier S J, Li J, et al. Hexagonal boron nitride neutron detectors with high detection efficiencies[J]. J. Appl. Phys., 2018, 123(4): 044501.

[21] Li J, Dahal R, Majety S, et al. Hexagonal boron nitride epitaxial layers as neutron detector materials[J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2011, 654(1): 417-420.

[22] Doan T C, Majety S, Grenadier S, et al. Fabrication and characterization of solid-state thermal neutron detectors based on hexagonal boron nitride epilayers[J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res. A, 2014, 748: 84-90.

[23] Maity A, Doan T C, Li J, et al. Realization of highly efficient hexagonal boron nitride neutron detectors[J]. Appl. Phys. Lett., 2016, 109(7): 072101.

[24] Park M, Rozhdestvenskyy S, Lim C H, et al. Low-cost sedimentation deposition of boron nanoparticle films for thermal neutron detection applications[J]. Sens. Actuators, A, 2022, 344: 113730.

[25] Mehendale S, Kanaki K, Povoli M, et al. Characterization of boron-coated silicon sensors for thermal neutron detection [J]. Nucl. Instrum. Methods Phys. Res., Sect. A, 2020, 972: 164124.

[26] Almohammad M, Li J, Lin J Y, et al. Charge collection and trapping mechanisms in hexagonal boron nitride epilayers[J]. Appl. Phys. Lett., 2021, 119(22): 221111.

作者简介：

刘敬润(1999—)，男，硕士研究生，主要从事六方氮化硼深紫外及中子探测器方向的研究；

陈占国(1972—)，男，博士，教授，博士生导师，主要从事宽禁带半导体材料与器件、硅基光电子学等方面的研究。