

УДК 537.32

ГЕКСАБОРИДЫ РЕДКИХ ЗЕМЕЛЬ В КАЧЕСТВЕ МАТЕРИАЛА ДЛЯ СЕНСОРА ОДНОФОТОННЫХ ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКИХ ДЕТЕКТОРОВ

В.А. ПЕТРОСЯН

Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак

(Поступила в редакцию 25 января 2011 г.)

Рассмотрены перспективы использования кристаллов гексаборида церия CeB_6 и гексаборида лантана с примесью церия $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ в качестве чувствительного элемента в так называемых однофотонных термоэлектрических QVD детекторах, работающих при криогенных температурах. Собраны и проанализированы имеющиеся в литературе значения термоэлектрических параметров CeB_6 и $(\text{La,Ce})\text{B}_6$. На этой основе рассчитаны энергетическое разрешение и скорость счета будущего однофотонного термоэлектрического QVD детектора. Сделан вывод, что детекторы на CeB_6 могут регистрировать отдельный рентгеновский фотон, а детекторы на $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ – отдельный УФ фотон.

1. Введение

Низкотемпературные термоэлектрические (QVD) детекторы являются одним из развивающихся отраслей техники быстрого однофотонного счета. Их действие основано на преобразовании термоэлектрического тепла в напряжение ($Q \rightarrow V$) и на цифровом ($V \rightarrow D$) считывании. Теоретически они конкурентоспособны со сверхпроводящими детекторами типа туннельного перехода (STJ) и сверхпроводящими детекторами на крае перехода (TES) [1]. В дополнение к традиционным астрофизическим применениям, эти детекторы могут использоваться в квантовых компьютерах и в квантовой криптографии, в системах безопасности (детектирование радиоактивных материалов), анализе дефектов в микрочипах, астрономии, химическом анализе, физике элементарных частиц и т.д.

Эффективность QVD детекторов зависит от термоэлектрической добротности сенсорного материала. И поскольку детектор должен работать при криогенных температурах (для достижения приемлемого уровня сигнал–шум, позволяющего регистрировать отдельный фотон), то следует искать материалы с высокими термоэлектрическими свойствами при очень низких температурах. Такими материалами являются гексабориды лантана с примесью церия $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ [2] и гексаборида церия CeB_6 [3]. Кристаллы $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ проявляют оптимальные

термоэлектрические свойства при ~ 0.5 К, а кристаллы CeB_6 – при температуре ~ 9 К, то есть выше температуры кипения гелия.

Эти гексабориды имеют кубическую структуру типа CsCl : атомы бора образуют октаэдрические пространственные структуры, каждая из которых находится на вершины куба, а атом редкоземельного элемента – в центре куба.

Отметим также, что гексабориды редких земель имеют очень низкую работу выхода электрона (около 2.5 эВ), что делает их идеальными материалами для катодов. Они широко используются, например, в электронных микроскопах, в электронной литографии, в рентгеновских трубках и т.д.

Другой и для нас наиболее важной особенностью гексаборидов лантана и церия является наличие в них эффекта Кондо [4,5] при низких температурах, чем и обуславливаются их хорошие низкотемпературные термоэлектрические свойства.

В настоящей работе рассчитаны спектральное разрешение и скорость счета термоэлектрического однофотонного детектора, сенсором которого являются гексабориды редких земель. Рассмотрена также зависимость этих параметров от геометрических размеров сенсора и поглотителя.

2. Термоэлектрические свойства $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ и CeB_6

Термоэлектрическая добротность материала при данной температуре определяется формулой $ZT = S^2 T / \rho k$, где T – температура, S – коэффициент Зеебека, ρ – удельное сопротивление, k – теплопроводность. Чем выше S и ниже ρ и k , тем лучше материал с термоэлектрической точки зрения.

Путем анализа существующих в литературе экспериментальных данных в [3] было показано, что термоэлектрическая добротность кристаллов CeB_6 при 9 К (оптимальной температуре для этого материала) находится в пределах от $ZT_{\min} \sim 0.039$ до $ZT_{\max} \sim 1.19$. Разброс ZT обусловлен расхождением измеренных значений термоэлектрических свойств, что объясняется различным качеством исследованных кристаллов. Наиболее высокий параметр ZT кристаллов $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ составляет 0.1 при 0.5 К.

Основные характеристики гексаборидов для создания термоэлектрического детектора приведены в табл.1.

Табл.1. Основные характеристики гексаборидов.

Материал	$(\text{La,Ce})\text{B}_6$ [2]	CeB_6 [3]
Оптимальная температура	0.5 К	9 К
Термоэлектрическая добротность (ZT)	0.1	0.039–1.19
Коэффициент Зеебека (S)	85 мкВ/К	55–265 мкВ/К
Удельное сопротивление (ρ)	4 мкОм см	53–55 мкОм см
Теплопроводность (k)	9 мВт/см К	9.4–12.7 мВт/см К

Опираясь на эти значения термоэлектрической добротности, перейдем к расчету характеристик однофотонного детектора, построенного на данных гексаборидах редких земель.

3. Спектральное разрешение

Ширина на полувисоте для спектрального разрешения отклика на моноэнергетические фотоны QVD детектора определяется уравнением [1]

$$\Delta E_{\text{FWHM}} = 2.35 \left\{ 2k_B T^2 C_{\text{abs}} \left[1 + (ZT)^{-1} \right] \right\}^{1/2}, \quad (1)$$

где C_{abs} – теплоемкость поглотителя (элемент в конструкции QVD, который поглощает фотон). Мы выбрали ее равной $\sim 10^{-15}$ Дж/К для 9 К (обоснование см. в следующем разделе).

Если принять во внимание спектр значений ZT для CeB_6 , приведенный в предыдущем разделе ($ZT_{\text{min}} \approx 0.039$ и $ZT_{\text{max}} \approx 1.19$), то найдем, что при 9 К спектральное разрешение должно иметь значения от ~ 12.7 эВ до ~ 100 эВ, причем первое из них в самом оптимистичном случае. Это значит, что QVD детектор, построенный на основе CeB_6 , должен быть в состоянии отличить УФ фотоны (энергия которых 3–124 эВ), кроме самых низкоэнергетических из них, а также рентгеновские фотоны. Это, в свою очередь, означает, что детектор сможет регистрировать отдельный рентгеновский фотон и может использоваться в космической рентгеновской астрономии, устройствах рентгеновского микроанализа и т.д.

В случае с $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ можно выбрать $C_{\text{abs}} \sim 10^{-17}$ Дж/К при 0.5 К и учитывая, что ZT для этого гексаборида равен 0.1, для энергетического разрешения получаем значение ~ 0.1 эВ, что намного лучше результата для CeB_6 . Однофотонный детектор на $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ сможет регистрировать даже низкоэнергетические УФ фотоны.

4. Скорость счета

Для оценки скорости счета QVD детектора на основе CeB_6 и $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ выберем вариант исполнения детектора, показанный на рис.1. В этом прототипе каждый пиксель детектора состоит из поглотителя и теплоотвода, нанесенных на непроводящую подложку. Поглотитель и теплоотвод соединены через термоэлектрический чувствительный элемент – тонкую пленку, в нашем случае пленки CeB_6 или $(\text{La,Ce})\text{B}_6$. Каждый раз, когда поглощается фотон, температура поглотителя повышается относительно теплоотвода и генерируется термоэдс через чувствительный элемент. Это напряжение Зеебека считывается через электрические провода, и таким образом регистрируется отдельный фотон. Оттоком тепла через электрические провода можно пренебречь, так как предполагается, что при температуре ~ 9 К и тем более ~ 0.5 К провода находятся в сверхпроводящем состоянии; кроме того, их площадь поперечного сечения весьма мала.

Чтобы количественно оценить скорость счета, нам нужно рассчитать, сколько требуется времени, чтобы данный пиксель детектора возвратился в свое исходное состояние с момента поглощения фотона.

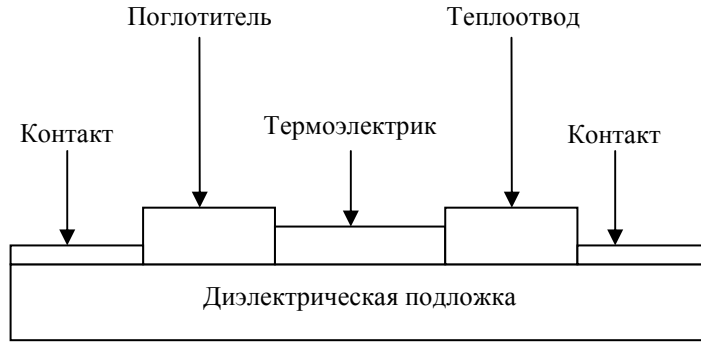


Рис. 1. Вариант исполнения QVD детектора.

Первый процесс – это поглощение фотона поглотителем (термализация фотона и последующее усреднение электронной температуры в пикселе); для поглотителя размером в 10 мкм этот процесс должен быть в пикосекундном диапазоне.

Второй этап – это тепловой поток через чувствительную пленку из CeB_6 или $(\text{La,Ce})\text{B}_6$. Его длительность имеет вид [1]

$$\tau_{\text{heat flow}} = \frac{C_{\text{abs}}}{G} = \frac{C_{\text{abs}} l}{kA}, \quad (2)$$

где C_{abs} – теплоемкость поглотителя, G – теплопроводность сенсора из CeB_6 или $(\text{La,Ce})\text{B}_6$, l – его длина, k – его теплопроводность, A – площадь его поперечного сечения.

Рассчитаем скорость счета для CeB_6 . Если мы выберем сенсор длиной в 1 мкм (от поглотителя до теплоотвода), шириной и высотой в 1 мкм x 1 мкм, а поглотитель размером 1 мкм x 1 мкм x 1 мкм, и также выберем теплоемкость $C_{\text{abs}} \sim 10^{-15}$ Дж/К (это соответствует поглотителю из вольфрама при 9 К [6]), то для рабочей температуры 9 К продолжительность теплового потока будет $\tau_{\text{heat flow}} \sim 10^{-9}$ с.

Заключительный этап – это процесс прохождения тепла в подложку через так называемую границу Капицы. Его продолжительность составляет [1]

$$\tau_K = \frac{r_0 C_{\text{abs}}}{T^3 A_{\text{abs}}}, \quad (3)$$

где $r_0 \approx 20 \text{ K}^4\text{см}^2/\text{Вт}$, A_{abs} – площадь поверхности раздела поглотитель–подложка. В случае выбранных размеров время должно быть $\tau_K \sim 5.5 \times 10^{-9}$ с.

Так как из двух времен τ_K большее, то и общая продолжительность одного цикла, т.е. цикла, в ходе которого один пиксель детектора поглощает фотон, порождает термоэдс, передает тепло в подложку и возвращается в свое исходное состояние, определяется этим временем.

Таким образом, скорость счета будет $\nu = 1/\tau_K \approx 1.8 \times 10^8 \text{ Гц} = 180 \text{ МГц}$.

Для $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ скорость счета была оценена в 100 МГц [1].

5. Сравнение с другими детекторами

Для того чтобы понять, являются ли вышеуказанные спектральное разрешение и скорость счета достаточно оптимальными, следует сравнить QVD детекторы на основе гексаборидов с другими типами однофотонных детекторов.

На данный момент детекторы на основе сверхпроводимости считаются наиболее перспективными среди них [7-12]. Сверхпроводящие однофотонные детекторы (SSPD – superconducting single-photon detector) бывают двух основных типов: тепловые и распаривающие. У обоих видов энергия отдельных фотонов (и, следовательно, их частота) определяется величиной выходного сигнала устройства. Тепловой тип детектора основан на том, что электрическое сопротивление сверхпроводника резко возрастает от нуля до нормального значения в очень узком температурном интервале, в котором материал переходит из сверхпроводящего состояния в нормальное.

Сравнение SSPD с другими быстрыми фотонными счетчиками, доступными на рынке, показывает, что даже если оставить их неоптимизированными, SSPD опережают другие детекторы по сумме своих технических характеристик. С другой стороны, сверхпроводящий переход часто меньше тысячной доли градуса, поэтому очень трудно поддерживать температуру устройства в пределах этого диапазона.

До сравнительно недавнего времени наивысшая скорость счета сверхпроводящих детекторов была ~100 кГц. Но уже заявлены скорости счета до ~10 ГГц [11,12]. Это стало возможным за счет повышения температуры сверхпроводящего перехода в новом поколении SSPD. Наилучшее заявленное энергетическое разрешение составляет 0.18 эВ при поглощении фотона с энергией в 0.8 эВ [13]. Разрешение для УФ [14], рентгеновского [9] и гамма [8] диапазонов хуже.

Коммерчески доступных SSPD устройств еще не существует. Для готовых продуктов мы должны обратиться к однофотонным лавинным диодам и фотоэлектронным умножителям (ФЭУ).

Однофотонные лавинные диоды (SPAD) представляют собой класс твердотельных фотоприемников на основе обратного смещенного *p-n* перехода, в котором фотогенерированный носитель может вызвать лавинный ток за счет механизма ударной ионизации. Эти устройства могут обнаруживать сигналы низкой интенсивности (вплоть до одного фотона) и сигнализировать о времени прибытия фотонов с джиттером в несколько десятков пикосекунд. Они коммерчески производятся компаниями Perkin Elmer (США), SensL (Ирландия), ID Quantique (Швейцария). ФЭУ трубки производятся, например, фирмами Hamamatsu (Япония) и Quantar (США). Следует отметить, что параметры этих двух типов детекторов значительно уступают SSPD и QVD детекторам.

В приведенной ниже таблице представлены главные параметры, характеризующие однофотонные детекторы.

Табл.2. Сравнение однофотонных детекторов.

Детектор	Оптимальная температура	Скорость счета	Энергетическое разрешение	Источник
QVD на CeB_6	9 К	180 МГц	12.7 эВ	[3]
QVD на $(\text{La,Ce})\text{B}_6$	0.3 К	100 МГц	0.1 эВ	[1]
SSPD	4, 8, 10, 12 К и др.	10 ГГц	0.18 эВ при 0.8 эВ 2.15 эВ при 20–200 эВ 2.4 эВ при 5.9 кэВ 42 эВ при 103 кэВ	[8], [9] [11], [12] [13], [14]
Лавинные диоды	комнатная	10 МГц	очень ограничено	паспортн. данные
ФЭУ	5–40°C	100 кГц	невозможно	паспортн. данные

Рассматривая вышеприведенную таблицу можно заключить, что лавинные диоды и фотоэлектронные умножители безнадежно уступают QVD и SSPD технологиям. С точки зрения скорости счета новейшие SSPD опережают QVD. С точки зрения энергетического разрешения QVD детектор на $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ – лучший, однако, с другой стороны, для него требуется крайне низкая рабочая температура 0.3 К.

6. Сравнение разных геометрий

Скорость счета сильно зависит от геометрии QVD детектора. Интересно рассмотреть, как меняется ее значение в зависимости от размеров поглотителя и термоэлектрического сенсора (снова на примере рис.1).

Табл.3. Скорость счета при разных геометриях.

CeB ₆ при 9 К		
Размеры поглотителя (длина × ширина × высота)	Размеры сенсора (длина × ширина × высота)	Скорость счета
1 мкм × 1 мкм × 1 мкм	1 мкм × 1 мкм × 1 мкм	180 МГц
0.1 мкм × 0.1 мкм × 0.1 мкм	0.1 мкм × 0.1 мкм × 0.1 мкм	1.8 МГц
0.1 мкм × 1 мкм × 1 мкм	0.1 мкм × 1 мкм × 1 мкм	1800 МГц
1 мкм × 1 мкм × 2 мкм	1 мкм × 1 мкм × 1 мкм	работать не будет ($\tau_{\text{heat flow}} < \tau_K$)
0.5 мкм × 0.5 мкм × 0.5 мкм	0.5 мкм × 0.5 мкм × 0.5 мкм	45 МГц

Как видно, если уменьшить длину подложек и термоэлектрического элемента до 100 нм, то можно достичь скорости счета до 1800 МГц. При современных методах нанолитографии это вполне реализуемые размеры.

7. Заключение

Однофотонный детектор, построенный на основе CeB_6 , будет обладать скоростью счета 180 МГц, а при реализации малых размеров – 1800 МГц и энергетическим разрешением 12.7 эВ. Кроме того, его оптимальная рабочая температуры – 9 К, т.е. выше температуры кипения гелия, в отличие от QVD на $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ с его субгелиевой рабочей температурой 0.3 К. Это делает детектор на CeB_6 более дешевым и простым в эксплуатации, хотя и уступающим по энергетическому разрешению. Эти преимущества делают CeB_6 перспективным материалом для сенсора однофотонного QVD детектора, если сверхвысокое энергетическое разрешение не является критически важным.

Детектор, построенный на основе $(\text{La,Ce})\text{B}_6$, будет обладать высокой скоростью счета 100 МГц и очень высоким энергетическим разрешением порядка 0.1 эВ.

По сравнению с SSPD, QVD не требует строгих температурных режимов, прост в конструкции (SSPD требует в два раза больше электрических подводов к каждому пикселю, чем QVD). С другой стороны, QVD имеют более низкие скорости счета.

Окончательный выбор между QVD на CeB_6 , QVD на $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ и SSPD должен быть сделан отдельно в каждой конкретной ситуации, в зависимости от того, что важнее для данной задачи – энергетическое разрешение, скорость счета или рабочая температура.

Работа выполнена при частичном финансировании по гранту BPG CRDF&Government of Armenia&EIF “Sensor for a thermoelectric single-photon detector”.

ЛИТЕРАТУРА

1. A.Gulian, K.Wood, D. van Vechten, G.Fritzd. J. Mod. Opt., **51**, 1467 (2004).
2. A.S.Kuzanyan, S.R.Harutyunyan, V.O.Vardanyan, G.R.Badalyan, V.A.Petrosyan, V.S.Kuzanyan, S.I.Petrosyan, V.E.Karapetyan, K.S.Wood, H.-D.Wu, A.M.Gulian. Journal of Solid State Chemistry, **179**, 2862 (2006).
3. V.Petrosyan. SPIE Proceedings on the Laser Physics-2010 Conference (in press).
4. N.Ali, S.B.Woods. J. Appl. Phys., **57**, 3182 (1985).
5. A.Tomita, S.Kunii. J. Magn. Mater., **108**, 165 (1992).
6. T.R.Waite, R.S.Craig, W.E.Wallace. Phys. Rev., **104**, 1240 (1956).
7. K.D.Irwin. Scientific American, November 2006, 86 (2006).
8. B.L.Zink, J.N.Ullom, J.A.Beall, et al. Appl. Phys. Lett., **89**, 124101 (2006).
9. J.N.Ullom, J.A.Beall, W.B.Dorise, W.D.Duncan, L.Ferreira, G.C.Hilton, K.D.Irwin, C.D.Reintsema, L.R.Vale. Appl. Phys. Lett., **87**, 194103 (2005).
10. A.Semenov, G.N.Gol'tsman, R.Sobolewski. Supercon. Sci. & Tech., **15**, R1 (2002).
11. A.Korneev, A.Lopatov, O.Okuniev, G.Chulkova, K.Smironov, G.Gol'tsman, J.Zhang, W.Slysh, A.Verevkin, R.Sobolewski. Microelectronic Engineering, **69**, 274 (2003).
12. G.Fujii, D.Fukuda, T.Numata, A.Yoshizawa, H.Tsuchida, Sh.Inoue, T.Zama. Social Informatics and Telecommunications Engineering, **36**, 220 (2010).
13. A.E.Lita, A.J.Miller, S.W.Nam. Opt. Express, **16**, 3032 (2008).
14. C.M.Wilson, L.Frunzio, D.E.Prober. IEEE Trans. Appl. Supercond., **13**, 1120 (2003).

ՀԱԶՎԱԳՅՈՒՏ ՀՈՂԱՅԻՆ ՄԵՏԱՂՆԵՐԻ ՀԵՔՍԱԲՈՐԻԴՆԵՐԸ ՈՐՊԵՍ
ՋԵՐՄԱԷԼԵԿՏՐԱԿԱՆ ՄԻԱՖՈՏՈՆ ԴԵՏԵԿՏՈՐԻ ՍԵՆՍՈՐԻ ՆՅՈՒԹ

Վ.Ա. ՊԵՏՐՈՍՅԱՆ

Քննարկված են ցերիումի հեքսաբորիդի CeB_6 և ցերիումի խառնուկով լանթանի հեքսաբորիդի $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ բյուրեղների հեռանկարները՝ որպես կրիոգենային ջերմաստիճաններում գործող այսպես կոչված QVD ջերմաէլեկտրական միաֆոտոն դետեկտորների զգայուն տարր: Հավաքվել և վերլուծության են ենթարկվել CeB_6 -ի և $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ -ի ջերմաէլեկտրական հատկությունների վերաբերյալ գրականությունում առկա տվյալները: Դրա հիման վրա հաշվարկված են ապագա QVD դետեկտորի էներգետիկ լուծողականությունը և ֆոտոնային հաշվարկի արագությունը: Եզրակացված է, որ CeB_6 -ի հիման վրա կառուցված դետեկտորն ունակ է գրանցելու առանձին ռենտգենյան ֆոտոն, իսկ $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ -ի հիման վրա կառուցվածը՝ առանձին ուլտրամանուշակագույն ֆոտոն:

HEXABORIDES OF RARE EARTHS AS A SENSOR MATERIAL
FOR THERMOELECTRIC SINGLE-PHOTON DETECTORS

V.A. PETROSYAN

We consider the prospects of crystals of cerium hexaboride CeB_6 and lanthanum-cerium hexaborides $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ as a sensitive element in the so-called QVD thermoelectric single-photon detectors operating at cryogenic temperatures. We have collected and analyzed the values of thermoelectric parameters of CeB_6 and $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ available in the literature. On this basis we calculated the energy resolution and photon count rate of the future thermoelectric QVD detector. We conclude that the detectors on CeB_6 can register a single X-ray photon, and detectors on $(\text{La,Ce})\text{B}_6$ – a single UV photon.