УДК 538.975

# ПОЛУЧЕНИЕ И ИССЛЕДОВАНИЕ СВОЙСТВ ГЕТЕРОСТРУКТУРЫ W/CeB6/W ДЛЯ ЧУВСТВИТЕЛЬНОГО ЭЛЕМЕНТА ОДНОФОТОННОГО ТЕРМОЭЛЕКТРИЧЕСКОГО ДЕТЕКТОРА

# С.И. ПЕТРОСЯН<sup>\*</sup>, А.А. КУЗАНЯН, Г.Р. БАДАЛЯН, А.С. КУЗАНЯН

<sup>1</sup>Институт физических исследований НАН Армении, Аштарак, Армения

\*e-mail: spetrosyan8@gmail.com

(Поступила в редакцию 13 декабря 2017 г.)

Исследована возможность получения гетероструктур W/CeB<sub>6</sub>/W на подложках  $Al_2O_3$ , AlN, Si и W методом электронно-лучевого напыления. Определены условия получения тонких пленок W на диэлектрических подложках и пленках CeB<sub>6</sub>, а также стехиометрических пленок CeB<sub>6</sub> на пленках W, диэлектрических и вольфрамовых подложках. Приведены спектры отражения пленок W, результаты рентгеновской дифрактометрии, рентгеновского микроанализа и электронной микроскопии пленок W и CeB<sub>6</sub>. Созданы гетероструктуры W/CeB<sub>6</sub>/W различной конфигурации и размеров. Методом компьютерного моделирования показано, что детектор с чувствительным элементом на основе гетероструктуры W/CeB<sub>6</sub>/W может обеспечить сигнал на уровне микровольт и терагерцовую скорость счета при регистрации фотонов с энергией 6–50 эВ. Полученные результаты служат основой для создания прототипа чувствительного элемента термоэлектрического однофотонного детектора.

### 1. Введение

Гетероструктуры металл/редкоземельный гексаборид/металл могут найти широкое применение в низкотемпературных термоэлектрических устройствах нового поколения. В частности, гетероструктуры вольфрам/гексаборид церия/вольфрам (W/CeB<sub>6</sub>/W) являются чувствительным элементом однофотонных термоэлектрических детекторов [1–5]. В этой гетероструктуре вольфрам, как тяжелый металл, используется в качестве поглотителя фотонов и его применение обусловлено рядом причин: W – прочный, термостойкий металл, обладающий к тому же самым низким среди переходных металлов удельным сопротивлением и высоким коэффициентом поглощения фотонов в широкой области электромагнитного спектра [6–10]. В большинстве работ пленки вольфрама осаждают методом магнетронного распыления [8, 10] и электронно-лучевым испарением в вакууме [7, 9], хотя это сопряжено с определенными трудностями. Проблема в том, что вольфрам обладает одновременно высокой теплопроводностью и очень высокой температурой плавления, что усложняет его напыление электронно-лучевым методом. Напылению CeB<sub>6</sub> разными методами посвящено немного работ [11–13]. Трудность напыления пленок CeB<sub>6</sub> электронно-лучевым методом заключается в получении пленок стехиометрического состава [14].

В настоящей работе исследуются условия получения методом электронно-лучевого напыления пленок W и CeB<sub>6</sub>, гетероструктур W/CeB<sub>6</sub>/W, а также приводятся результаты исследований их микроструктуры, оптических и электрических свойств. Методом компьютерного моделирования процессов распространения тепла исследуются характеристики однофотонного детектора с чувствительным элементом на основе гетероструктуры W/CeB<sub>6</sub>/W.

### 2. Эксперимент

Напыление пленок проводилось на вакуумной установке BV-1A, оснащенной электронной пушкой с энергией электронов 6 кэВ. Начальный вакуум в камере был ~ $10^{-5}$  торр. Подложки располагались на расстоянии 18 см от мишени и нагревались вольфрамовой печкой, расположенной над держателем подложек. Температура подложек в процессе напыления фиксировалась с помощью платина–платинородиевой термопары, закрепленной на держателе подложек, в котором помещались одновременно 12 подложек. Использовались подложки из сапфира (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), кремния (Si), нитрида алюминия (AlN) и вольфрама (W) с площадью 10×10 мм<sup>2</sup>.

С целью увеличения скорости напыления держатель подложек с вольфрамовой печкой устанавливались на кварцевом цилиндре диаметром 12 мм, что уменьшало рабочую зону напыления. Некоторые процессы напыления проводились без кварцевого цилиндра, что позволяло использовать в начале процесса заслонку, препятствующую попаданию на подложки испаряющегося с поверхности мишени возможно загрязненного материала. Получение пленок нужных размеров, конфигурации и местоположения обеспечивалось применением масок из нержавеющей стали толщиной 0.1 мм.

Толщина пленок после напыления измерялась с помощью профилометра Ambios Technology XP-1. Вертикальное разрешение профилометра для перепада измеряемых высот до 10 мкм составляло 0.1 нм. Толщина пленки на разных участках одного образца отличалась из-за различия локальных температур подложки, расстояния от данного участка до мишени и различия углового распределения скорости массопереноса распыляемого вещества. В результате, толщина пленок определялась по нескольким измерениям с последующим усреднением. Максимальное отклонение от среднего значения толщины пленок не превышало ±5%. Поверхность и элементный состав пленок исследовались сканирующим электронным микроскопом (СЭМ) VEGA TS5130MM, оснащенным системой энергодисперсионного рентгеновского микроанализа INCA Energy 300. Оптические спектры отражения пленок регистрировались спектрофотометром СФ-8 с приставкой зеркального отражения. Сопротивление пленок измерялось четырехзондовым методом на частоте 1 кГц. Рентгенодифракционный анализ проводился на дифрактометре ДРОН-2 с использованием излучения Си*К*α.

## 3. Результаты и их обсуждение

### 3.1. Получение пленок и исследование их свойств

В табл.1 приведены номер и параметры процесса напыления пленок  $CeB_6$ и W: температура подложки в процессе напыления (*T*), ток эмиссии (*I*), длительность (*t*) и скорость напыления (*V*). В последних трех столбцах приведены толщина пленок (*d*), отношение атомов бора и церия (B/Ce) и концентрация неконтролируемой примеси кислорода в пленках.

Процесс	Τ,	I,	t,	ν,	<i>d</i> ,	B/Ce	0,	
напыления	°C	мА	МИН	нм/мин	HM		ат%	
Пленки СеВ <sub>6</sub>								
1	800-820	50	15	19.1	285	5.23	9.17	
2	900–930	82	15	26	390	3.9	4.12	
3	800-820	82	15	16.7	250	6.2	3.58	
4	900–910	80	15	20	300	5.42	7.75	
5	800-810	80	15	35.3	530	5.48	6.45	
6	900	80	15	11.1	165	4.32	14.16	
7	700–710	80	15	32.4	485	5.4	4.56	
9	750–760	60	15	35	525	5.36	4.32	
10	940	60	25	16	400	6.18	2.69	
11	940	60	25	22	550	5.33	1.23	
12	940	60	25	30	730	5.18	3.97	
14	930	60	25	20.2	505	5.17	6	
Пленки W								
15	510-590	220	15	8.7	130		3.8	
16	510-670	210	25	4.6	115		9.7	
17	510-590	300	15	15.6	235		3.7	

Табл.1. Параметры напыления пленок СеВ<sub>6</sub> и W

Напыление пленок CeB<sub>6</sub> проводилось с использованием керамических мишеней на предварительно нагретые до температуры 700°C и выше подложки, ток эмиссии электронной пушки варьировался в пределах 50–80 мА. Скорость напыления пленок CeB<sub>6</sub>, обусловленная, в основном, током эмиссии и температурой подложки, изменялась в пределах 11–35 нм/мин.

Результаты измерений концентрации химических элементов, полученные с помощью микроаналитической системы INCA Energy 300, для структуры  $CeB_6/W/Al_2O_3$ , обрабатывались программой StrataGem для пленочных образцов. Концентрации вольфрама и кислорода в верхнем слое структуры  $W/CeB_6/W/Al_2O_3$  получены непосредственно на анализаторе без дополнительной обработки. Посторонних примесей (кроме кислорода) в пленках обнаружено не было, однако следует иметь ввиду, что максимальная чувствительность аналитической системы составляет 0.1 вес%. Максимальные статистические ошибки измерения концентрации элементов в атомных процентах составляли в верхнем слое для  $W \pm 0.09$ ,  $O \pm 1$  и в структуре  $CeB_6/W/Al_2O_3$  для  $B \pm 1.5$ ,  $O \pm 0.33$ ,  $Ce \pm 0.09$ ,  $W \pm 0.05$  и Al  $\pm 0.07$ .

По результатам 14 процессов напыления найдены наиболее благоприятные условия, обеспечивающие получение стехиометричных пленок CeB<sub>6</sub>: температура подложек 930–940°C, ток эмиссии 60 мА, скорость напыления ~16 нм/мин. Отметим, что в процессах напыления 3–6 использовались предварительно отожженные в атмосфере водорода мишени, а в процессах 5 и 6 применялась заслонка. Эти технологические отличия не привели к существенному изменению как отношения Ce/B, так и содержания в пленках неконтролируемой примеси кислорода. Однако в пленках, полученных в процессе напыления 6, наблюдается максимальная концентрация кислорода и значительное отклонение от стехиометрии отношения Ce/B, что приводит к заключению о целесообразности использования в процессах напыления кварцевого цилиндра, создающего благоприятную среду в близлежащем к образцам пространстве.



Рис.1. Изображения трех типов чувствительных элементов термоэлектрического детектора, напыленных на квадратные подложки со стороной 1 см: (а) однослойный, (b) трехслойный и (с) двухслойный.

Трудности при напылении пленок W были преодолены посредством использования многослойной мишени, составленной из 12 пластин W толщиной 1 мм каждая. Для напыления пленок W оптимальными являются следующие параметры: температура подложек 550°С, ток эмиссии 300 мА, скорость напыления ~15.6 нм/мин. Как видно из табл.1 в пленках, полученных в процессе напыления 16, содержится 9.7 ат% кислорода. Однако после двух последовательных напылений пленок СеВ<sub>6</sub> и W на эти образцы кислорода в них не было обнаружено.

С помощью пленок W процессов 16, 17 и CeB<sub>6</sub> процесса 14, напыленных последовательно в различных сочетаниях, были получены гетероструктуры различных конфигураций для трех типов чувствительного элемента термоэлектрического детектора (рис.1). На рис.1а изображен однослойный чувствительный элемент, состоящий из двух W пленок, соединенных перемычкой из пленки CeB<sub>6</sub>. Однослойный чувствительный элемент напылен на сапфировую подложку. На рис.1b представлен трехслойный чувствительный элемент – результат последовательного напыления W на сапфировую подложку, CeB<sub>6</sub> на пленку W и пленки W на пленку CeB<sub>6</sub>. На рис.1с расположен двухслойный вариант чувствительного элемента, полученный напылением CeB<sub>6</sub> (процесс 14) на подложку W и последующим напылением пленки W (процесс 17) на пленку CeB<sub>6</sub>.



Рис.2. Рентгеновская дифрактограмма пленки W на подложке из Si.

На рис.2 представлена рентгенограмма пленки W толщиной 234 нм, из которой видно, что получена α-фаза вольфрама с кубической объемоцентрированной решеткой.

Пленки СеВ<sub>6</sub> имели характерную для всех гексаборидов объемоцентрированную кубическую кристаллическую структуру типа CsCl (пространственная группа  $Pm\overline{3}m - O_h^1$ ). На рентгеновских дифрактограммах пленок CeB<sub>6</sub> присутствовал только пик (100). Преимущественная ориентация пленок имела место независимо от материала подложки, температуры и скорости напыления [14].

В табл.2 представлены значения удельного сопротивления пленок W различной толщины, напыленных на разные подложки. Как видно из таблицы, удельное сопротивление значительно падает с увеличением толщины пленки и практически не зависит от материала подложки. Удельное сопротивление объемных поликристаллических образцов W составляет 5.5 мкОм см [15], что на порядок меньше сопротивления полученных пленок. Однако, как видно из таблицы, их сопротивление сравнимо с сопротивлением пленок W, полученных при напылении на холодные подложки [7]. По данным этой же работы, пленки, напыленные на нагретые до 550°C подложки или подвергнутые дополнительной термообработке, имеют более низкое сопротивление. Отличие сопротивлений пленок, напыленных на нагретые подложки в нашем случае и в работе [7], можно объяснить тем, что в камере напылительной установки в последнем случае достигался вакуум на два порядка выше.

Полножка	Толщина,	Удельное сопротивление, мкОм		
ПОДЛОЖКА	НМ	СМ		
۸۱۵۰۵	130	80.6		
A1203	235	55		
c;	110	154		
51	235	67.8		
AlN	235	58.5		
A1-O- [7]	200 400	7–8 (550°C)		
AI2O3 [7]	200-400	40–50 (20°C)		

Табл.2. Удельное сопротивление пленок W при 20°С

Пленки W, полученные в процессах напыления 15–17, имеют гладкую поверхность с металлическим блеском. По данным электронной микроскопии они обладают гранулярной структурой с размером гранул ~200 нм. На рис.3 представлены СЭМ-изображения поверхности слоев гетероструктуры W/CeB<sub>6</sub>/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, фотография которой приведена на рис.1b. Микроструктура прилегающего к подложке слоя W (рис.3a) определяет как микроструктуру пленки CeB<sub>6</sub> (рис.3b), так и верхнего слоя W (рис.3c). Размеры гранул всех трех пленок (W процесс 16, CeB<sub>6</sub> процесс 14 и W процесс 17) ~200 нм. Пленка CeB<sub>6</sub>, нанесенная непосредственно на подложку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> (процесс 12), при одинаковых с



Рис.3. СЭМ-изображения компонент гетероструктуры W/CeB<sub>6</sub>/W/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>: (a) пленка W на подложке Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (b) пленка CeB<sub>6</sub> и (c) пленка W – верхний слой.

процессом 14 условиях получения, имела более мелкозернистую структуру с меньшим на порядок размером гранул.

Для выявления области длин волн, в которой такой детектор будет эффективным, исследовали спектры отражения пленок W разной толщины (рис.4). Видно, что в исследованной области спектра отражение пленок W не сильно зависит от толщины пленок и материала подложек. Отражение более 50% наблюдается на всех образцах для длин волн от 400 до 2000 нм. Полученные результаты находятся в хорошем соответствии со спектрами объемных образцов W [16]. Можно утверждать, что в исследованной области спектра пленки W не могут



Рис.4. Спектры отражения пленок W различной толщины на разных подложках: 1 - 234 нм, 2 - 130 нм, 3 и 4 - 114 нм; 1 и 3 -подложки из Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, 2 и 4 - подложки из Si.

быть эффективными поглотителями фотонов. Термоэлектрический детектор с вольфрамовым поглотителем будет эффективным для фотонов с энергией больше 6 эВ, т. е. для электромагнитного излучения дальнего УФ диапазона.

# 3.2. Определение параметров термоэлектрического однофотонного детектора

Рассмотрим теперь какими параметрами будет обладать термоэлектрический однофотонный детектор, чувствительный элемент которого состоит из полученных в данной работе материалов. Важнейшим параметром чувствительного элемента является вероятность, с которой попавший на него фотон будет поглощен. Рассмотрим область электромагнитного спектра с энергиями фотонов больше 6 эВ, в которой отражение от вольфрамового поглотителя не будет высоким. На вопрос какова вероятность поглощения фотона в данном материале заданной толшины, можно ответить, воспользовавшись законом Бугера–Ламберта и значениями коэффициента поглощения W [17]. На рис.5 представлены зависимости вероятности поглощения фотонов с различной энергией в пленках W с толщинами 130 и 230 нм. Можно видеть, что в области энергий 6-50 эВ (24.8-206 нм) вероятность поглощения фотонов близка к единице для обеих толщин. Для пленки толщиной 130 нм наблюдается небольшое окно прозрачности в области энергии 100 эВ, и вероятность поглощения понижается при энергиях фотонов > 300 эВ. Пленки толщиной 230 нм поглощают с вероятностью близкой к единице фотоны с энергией < 500 эВ. Для поглощения с вероятностью близкой к единице фотонов с большей энергией потребуются более толстые пленки W.



Рис.5. Вероятность поглощения фотонов с различной энергией в пленках W с толщинами: *1* – 230 нм и *2* – 130 нм.

Методом компьютерного моделирования процессов распространения тепла в трехслойном сенсоре [3–5] исследованы основные характеристики термоэлектрического детектора: максимальная величина возникающего на сенсоре электрического напряжения и скорость счета. Последняя определялась как обратная величина времени спада сигнала до фонового значения. Компьютерное моделирование процессов распространения тепла проводилось для трехслойного сенсора W/CeB<sub>6</sub>/W, напыленного на подложку Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, при поглощении фотонов с энергией 6–50 эВ в центре поверхности поглотителя. Кроме энергии фотона в расчетах изменялись толщина слоя поглотителя из W и термоэлектрического сенсора CeB<sub>6</sub>. Были выбраны такие толщины слоев чувствительного элемента, которые соответствуют пленкам, экспериментально полученным в настоящей работе.

По данным компьютерного моделирования изучены временные зависимости возникающего на сенсоре напряжения. Для толщины поглотителя 100 нм время достижения максимума сигнала одинаково для толщин сенсора 100, 300 и 500 нм и равно 0.9 фс. В случае толщины поглотителя 200 нм время достижения максимума сигнала также одинаково для рассмотренных толщин сенсора и равно 2.7 фс. Время спада сигнала до фонового значения не зависит от изменения толщины сенсора в диапазоне 100–500 нм.

Зависимости максимума возникающего на сенсоре напряжения и скорости счета от энергии фотона приведены на рис.6. Видно, что максимальное напряжение линейно растет с увеличением энергии фотона и для всех энергий оно больше при толщине поглотителя 100 нм. Скорость счета увеличивается с уменьшением энергии фотона и для фотонов с энергией 10 эВ достигает 2.4 и 4.8 ТГц при толщинах поглотителя 100 и 200 нм, соответственно.



Рис.6. Зависимость скорости счета (1, 2) и максимального напряжения на сенсоре (3, 4) от энергии фотона для детектора с поверхностью  $10 \times 10$  мкм<sup>2</sup>. Толщины сенсора и теплоотвода соответственно 100 и 500 нм для поглотителя с толщинами 200 нм (1, 3) и 100 нм (2, 4).

### 4. Заключение

Определены условия получения пленок CeB<sub>6</sub> стехиометрического состава с малым содержанием примеси кислорода. Предлагается использовать составную мишень для напыления пленок W методом электронно-лучевого напыления. Это уменьшает теплоотвод из зоны мишени, на которую фокусируется электронный пучок, и обеспечивает большую скорость испарения при одинаковых параметрах электронного пучка. По данным рентгеноструктурного анализа получены пленки W α-фазы с кубической объемоцентрированной решеткой. По данным электронной микроскопии пленки W имеют гранулярную структуру с размером гранул около 200 нм. Удельное сопротивление пленок W при комнатной температуре уменьшается от 150 до 55 мкОм см с увеличением толщины пленок от 110 до 230 нм.

На основе полученных результатов сделан вывод, что поскольку пленки W отражают более 50% в диапазоне длин волн больше 500 нм, они могут служить поглотителями только для регистрации УФ и рентгеновских фотонов. Методом компьютерного моделирования изучены временные зависимости возникающего на чувствительном элементе W/CeB<sub>6</sub>/W сигнала при поглощении УФ фотонов. Показано, что при регистрации фотонов с энергией 6–50 эВ сигнал может достигать микровольт, обеспечивая тем самым высокое энергетическое разрешение. При этом достигается терагерцовая скорость счета.

Полученные результаты могут быть использованы для создания прототипа чувствительного элемента термоэлектрического детектора. Принимая во внимание преимущества термоэлектрического детектора [3–5], можно утверждать, что термоэлектрические детекторы с многослойной чувствительной ячейкой W/CeB<sub>6</sub>/W могут быть реальными конкурентами сверхпроводящих однофотонных детекторов.

Авторы выражают благодарность А.В. Еганяну за проведение рентгеновских измерений полученных образцов.

### ЛИТЕРАТУРА

- 1. D. van Vechten, K. Wood, G. Fritz, J. Horwitz, A. Gyulamiryan, A. Kuzanyan, V. Vartanyan, A. Gulian. Nucl. Instrum. Meth. Phys. Res., 444, 42 (2000).
- 2. В.А. Петросян. Изв. НАН Армении, Физика, 46, 194 (2011).
- 3. A. Kuzanyan, V. Nikoghosyan, A. Kuzanyan. Sensors & Transducers, 191, 57 (2015).
- A.A. Kuzanyan, A.S. Kuzanyan, V.R. Nikoghosyan. Sensors & Transducers, 207, 21 (2016).
- 5. **А.А. Кузанян.** Изв. НАН Армении, Физика, **51**, 484 (2016).
- 6. C.T. Chantler. J. Phys. Chem. Ref. Data, 24, 1 (1995).
- 7. A.K. Sinha, T.E. Smith, T.T. Sheng, N.N. Axelrod. J. Vac. Sci. Technol., 10, 436 (1973).
- 8. V. Stelmakh, V. Rinnerbauer, J.D. Joannopoulos, M. Soljacic, I. Celanovic,

J.J. Senkevich, C. Tucker, T. Ives, R. Shrader. J. Vac. Sci. Technol. A, 31, 061505 (2013).

- 9. J.H. Souk, J.F. O'Hanlon, J. Angillelo. J. Vac. Sci. Technol. A, 3, 2289 (1985).
- T. Acsente, R.F. Negrea, L.C. Nistor, C. Logofatu, E. Matei, R. Birjega, C. Grisolia, G. Dinescu. Eur. Phys. J. D, 69, 161 (2015).
- D. Hatanaka, E. Asanuma, K. Takeda, T. Ikeda, M. Nakamura, Y. Nakanishi, F. Iga, Y. Harada, H. Yamaguchi, M. Yoshizawa. Proc. Int. Conf. Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), JPS Conf. Proc., 3, 011049 (2014).
- J.Q. Xu, T. Mori, Y. Bando, D. Golberg, D. Berthebaud, A. Prytuliak. Mater. Sci. Engin. B, 177, 117 (2012).
- H. Shishido, K. Kawai, A. Futagami, S. Noguchi, T. Ishida. Proc. Int. Conf. Strongly Correlated Electron Systems (SCES2013), JPS Conf. Proc, 3, 011045 (2014).
- 14. А.А. Кузанян, А.С. Кузанян, Г.Р. Бадалян, С.И. Петросян, В.О. Варданян, В.Н. Гурин, М.П. Волков, С.Х. Пилосян. ФТП, 51, 1041 (2017).
- 15. https://www.calc.ru/134.html
- M.A. Ordal, R.J. Bell, R.W. Alexander, L.A. Newquist, M.R. Querry. Appl. Opt., 27, 1203 (1988).
- 17. C.T. Chantler. J. Phys. Chem. Ref. Data, 24, 71 (1995).

## PREPARATION AND INVESTIGATION OF PROPERTIES OF W/CeB<sub>6</sub>/W HETEROSTRUCTURE FOR SENSITIVE ELEMENT OF A SINGLE-PHOTON THERMOELECTRIC DETECTOR

#### S.I. PETROSYAN, A.A. KUZANYAN, G.R. BADALYAN, A.S. KUZANYAN

The possibility of preparation W/CeB<sub>6</sub>/W heterostructures on Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, AlN, Si, and W substrates by e-beam evaporation was investigated. Preparation conditions W thin films on dielectric substrates and CeB<sub>6</sub> films as well as CeB<sub>6</sub> films on dielectric and W substrates or W films are determined. Reflection spectra of W films, results of X-ray diffractometry, X-ray microanalysis and electron microscopy of W and CeB<sub>6</sub> films are presented. W/CeB<sub>6</sub>/W heterostructures with various configurations and sizes are created. It has been shown by computer simulation that a detector with a W/CeB<sub>6</sub>/W heterostructure can provide a signal at the level of microvolts and a terahertz count rate when detecting 6–50 eV energy photons. The obtained results serve as a basis for creating a prototype of a detection pixel of thermoelectric single-photon detector.