

УДК 543.423

ЛИНЕЙКИ ФОТОДИОДОВ — БАЗОВЫЕ ЭЛЕМЕНТЫ МНОГОКАНАЛЬНЫХ АНАЛИЗАТОРОВ АТОМНО-ЭМИССИОННЫХ СПЕКТРОВ

© В. А. Лабусов^{1,2}, А. В. Бехтерев²

Изложены результаты работы по созданию многоэлементных линеек фотодиодов, характеристики которых удовлетворяют требованиям, предъявляемым к современным системам регистрации атомно-эмиссионных спектров. Среди них — базовая линейка БЛПП-369 (шаг размещения фотодиодов — 12,5 мкм, динамический диапазон — 10^4), нашедшая широкое применение в составе многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС, являющихся средством измерения интенсивности спектральных линий, и ее новые модификации, позволяющие измерять интенсивности спектральных линий в динамическом диапазоне 10^6 (БЛПП-2Б) и имеющие шаг размещения фотодиодов 6,25 мкм (БЛПП-2В). Рассмотрены вопросы тестирования и паспортизации линеек фотодиодов, а также повышения их квантовой эффективности в УФ области спектра.

Атомно-эмиссионные спектры, которые получают с помощью большинства существующих и создаваемых спектральных приборов, предназначенных для атомно-эмиссионного спектрального анализа (АЭСА), обладают значительной протяженностью (от 15 до 50 см и более), наблюдаются в области длин волн 160–900 нм и имеют большое количество спектральных линий шириной 20–30 мкм, высотой от 1 до 30 мм и диапазоном изменения интенсивности 10^4 – 10^6 . Ввиду этого к фотоэлектрическим и геометрическим характеристикам современных систем регистрации спектров на основе сборок из нескольких линейных многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) [1] предъявляются довольно жесткие требования. Такие системы должны обеспечить получение результатов АЭСА по меньшей мере не хуже, чем с традиционными системами регистрации на основе фотопластинок и фотоэлектронных умножителей (ФЭУ).

Фирмы Spectro (Германия), “Морс” (г. Троицк Московской обл.), “Славна” (г. Заречный Свердловской обл.), “Спектральная лаборатория” (С.-Петербург) и др. применяют преимущественно линейки приборов с зарядовой связью (ПЗС) японских фирм Sony (ILX511 и ILX526A) и Toshiba (TCD1304AP). Однако эти линейки были созданы для решения контрольно-измерительных задач, в частности считывания штрих-кодов продукции массового спроса и измерения размеров промышленных изделий. Их характеристики не в полной мере отвечают особенностям атомно-эмиссионных спектров, главным образом из-за малой высоты фотоячеек (0,2 мм) и недостаточного динамического диапазона (10^3). Такие линейки не позволяют интегрировать излучение по всей высоте спектральных линий и одновременно регистрировать спектральные ли-

нии с отношением интенсивностей $>10^3$. Их защитные стекла поглощают ультрафиолетовое (УФ) излучение с длиной волны, меньшей 270 нм. Инициативная (не фирменная) замена заводских защитных стекол на стекла, пропускающие УФ излучение, приводит к разгерметизации и снижению надежности работы линеек. Кроме того, линейки ПЗС ILX511 и ILX526A фирмы Sony не обладают чувствительностью в УФ области спектра. Этот недостаток преодолевают путем нанесения люминофора на фоточувствительные области линеек ПЗС, что приводит к увеличению разброса чувствительности от ячейки к ячейке и к ухудшению разрешающей способности из-за неравномерности и толщины наносимого слоя соответственно. В свою очередь, линейки TCD1304AP фирмы Toshiba имеют хорошую чувствительность в УФ области спектра, однако в них наблюдается большой “блюминг” (растекание фотогенерированного в *i*-й ячейке заряда на соседние ячейки), который приводит к аппаратному уширению интенсивных спектральных линий и соответственно к потере находящихся рядом с ними слабых линий аналитов. Линейки ILX511, ILX526A и TCD1304AP поставляются производителями в корпусах, длина которых намного превышает длину фоточувствительной области, что усложняет конструкцию сборок из нескольких линеек ПЗС.

Конструкция сборок из линейных ТДИ в безкорпусном (иначе в кристалльном) исполнении является существенно более простой и надежной в эксплуатации. Опыт применения в АЭСА многокристалльной сборки из линеек фотодиодов типа ЛФ-1024 (производитель НПО “Восток”, г. Новосибирск) [2] позволил выявить следующие недостатки этих линеек: большой шаг размещения фотодиодов (25 мкм) и их недостаточная высота (150 мкм) по сравнению с шириной и высотой типичной спектральной линии, соответственно недостаточный динамический диапазон (10^3), большой размер “мертвых” (нечувствительных к излу-

¹ Институт автоматизации и электротехники СО РАН, г. Новосибирск, Россия.

² ООО “ВМК-Оптоэлектроника”, г. Новосибирск, Россия.

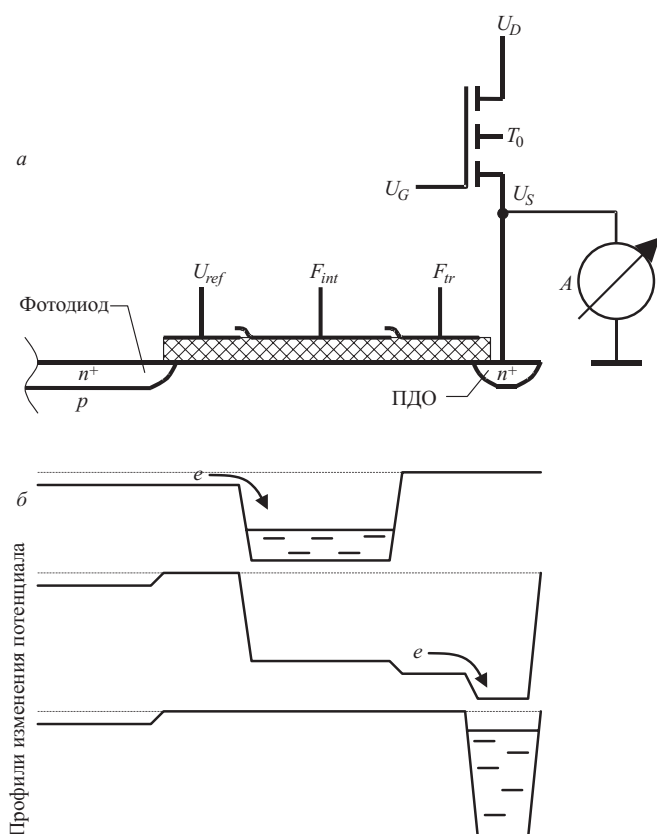


Рис. 1. Схема фотоячейки линейки фотодиодов типа БЛПП-369 (а) и принцип ее работы в режимах накопления и переноса фотогенерированного заряда в диффузионную область с плавающим потенциалом (ПДО) (б)

нию) зон на стыках линеек (1,2 мм), недостаточная чувствительность в УФ области спектра и высокий темновой ток. В ряде случаев такие недостатки не позволяли пользователям получать результаты анализа лучше, чем с помощью фотопластинок. Кроме того, выводы контактов линеек ЛФ-1024 на обе стороны кристаллов существенно усложняли конструкцию сборки. Для улучшения фотоэлектрических и геометрических характеристик, а также повышения технологичности многокристалльных сборок была создана новая линейка фотодиодов типа БЛПП-369 с количеством фотодиодов 2580, имеющих шаг размещения 12,5 мкм, высоту 1 мм, динамический диапазон 10^4 и спектральную чувствительность в диапазоне 160–1100 нм.

Цель настоящей работы — ознакомить специалистов со структурой, характеристиками и возможностями линейки БЛПП-369, специально созданной для регистрации атомно-эмиссионных спектров и широко применяемой в настоящее время в серийных многоканальных анализаторах атомно-эмиссионных спектров (анализаторы МАЭС) [3, 4], а также с ее новыми модификациями — линейками типа БЛПП-2Б, имеющими динамический диапазон 10^6 , и линейками типа БЛПП-2В с шагом размещения фотодиодов 6,25 мкм. Затронуты также вопросы тестирования и паспортиза-

ции линеек фотодиодов и повышения их квантовой эффективности в УФ области спектра. Многоэлементные линейки фотодиодов имеют ряд преимуществ перед приборами с зарядовой связью: более высокие чувствительность в УФ области спектра и динамический диапазон, отсутствие блюминга, большой сбор фотонов из-за увеличенной высоты фотодиодов.

Рассмотрим схему фотоячейки линейки фотодиодов типа БЛПП-369 (рис. 1, а). В ее состав входит фотодиод, трехзатворный ПЗС-интегратор, где U_{ref} — электрод, задающий напряжение смещения фотодиода, F_{int} — электрод интегратора, под которым происходит накопление фотогенерированного заряда, F_{tr} — электрод, изолирующий интегратор от диффузионной области с плавающим потенциалом (сокращенно ПДО); транзистор T_0 для подзарядки ПДО и схема измерения напряжения на ПДО А (усилитель и коммутатор на шину выхода). Распределение потенциалов в режимах накопления и переноса в ПДО фотогенерированного заряда иллюстрирует рис. 1, б.

Накопление фотогенерированного заряда фотоячейки осуществляется под электродом F_{int} при постоянном напряжении смещения фотодиода, задаваемого напряжением U_{ref} . При этом спектральная чувствительность $S(\lambda)$ фотодиода не зависит от накопленного заряда, поэтому фототок

$$J_{\Phi}(T) = (\Delta x \times \Delta y) \int_{\lambda_{\min}}^{\lambda_{\max}} S(\lambda) I(\lambda, t) d\lambda, \quad (1)$$

где $\Delta x \times \Delta y$ — площадь входного окна фотодиода; $I(\lambda, t)$ — интенсивность излучения на длине волн λ в момент времени t ; λ_{\min} , λ_{\max} — границы спектрального интервала, в котором значения $I(\lambda, t) \neq 0$. Накопленный под электродом интегратора за время экспозиции t_H фотогенерированный заряд

$$\Delta Q = \int_0^{t_H} J_{\Phi}(t) dt + J_d t_H, \quad (2)$$

где J_d — темновой ток фотодиода. После окончания экспозиции заряд ΔQ переносится на выходную емкость $C_{ПДО}$ путем изменения напряжений на электродах трехзатворного ПЗС-интегратора (U_{ref} , F_{int} , F_{tr}). Напряжение на емкости $C_{ПДО}$, так как перед переносом она была заряжена до напряжения $U_S \approx U_D$, становится равным

$$U = U_S - \Delta U, \quad (3)$$

где

$$\Delta U = \Delta Q / C_{ПДО}. \quad (4)$$

Такая фотодиодная ячейка позволяет проводить накопление фотогенерированного заряда без изменения напряжения смещения фотодиода и получать тре-

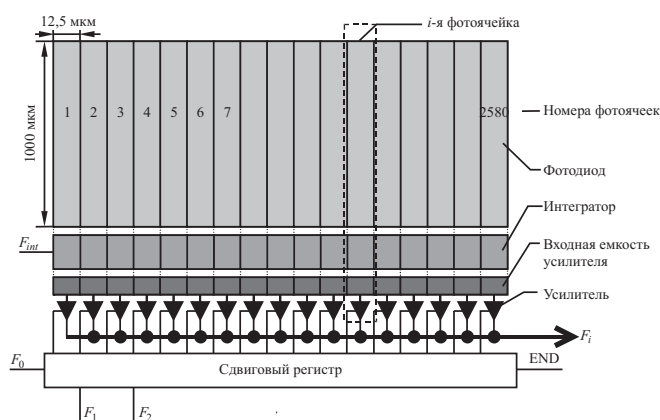


Рис. 2. Структурная схема линейки фотодиодов типа БЛПП-369 с интегрирующими, усилительными и управляющими элементами

буемую вольт-ваттную чувствительность $a_1 \approx 1/C_{\text{ПДО}}$ путем формирования нужного значения емкости $C_{\text{ПДО}}$. Структурная схема линейки фотодиодов БЛПП-369, содержащей 2580 таких фотоячеек, представлена на рис. 2. Генерированные фотодиодами заряды накапливаются в закрытых от излучения интеграторах параллельно. По окончании накопления заряды одновременно переносятся на входные емкости усилителей ($C_{\text{ПДО}}$), после чего начинается новый цикл накопления зарядов в интеграторах и последовательное считывание сигналов усилителей на выход линейки с помощью коммутатора.

Одним из важнейших параметров линеек фотодиодов, существенно влияющих на пределы обнаружения элементов методом АЭСА, является квантовая эффективность (КЭ), равная отношению числа зарегистрированных фотоэлектронов к числу падающих на фотодиод фотонов. КЭ фотодиодов в УФ области спектра была увеличена за счет использования ресурса самой кремниевой технологии (выбор легирующих примесей, материала защитных пленок). На рис. 3, а представлены графики КЭ $p-n$ переходов фотоячеек линеек БЛПП-369, полученных путем имплантации в кремний ионов мышьяка (кривая 1) и фосфора (кривая 2). Общее снижение квантовой эффективности в коротковолновой области 200 – 400 нм объясняется, в частности, повышенной дефектностью приповерхностного слоя промышленного кремния. В этом случае даже при залегании $p-n$ перехода на уровне 0,2 мкм количество фотоносителей, достигающих $p-n$ переход, невелико (из-за их малой длины диффузии). Из графиков следует, что в этой области длин волн фотоячейки, имплантированные ионами мышьяка, имеют более высокую (на 10 – 30 %) КЭ, чем те же линейки, имплантированные фосфором. Это преимущество достигается снижением КЭ фотодиодов в области длин волн 550 – 800 нм, представляющей существенно меньший интерес для атомно-эмиссионного спектрального анализа.

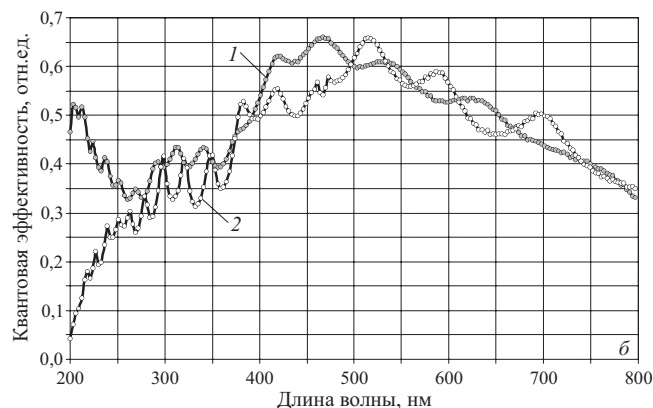
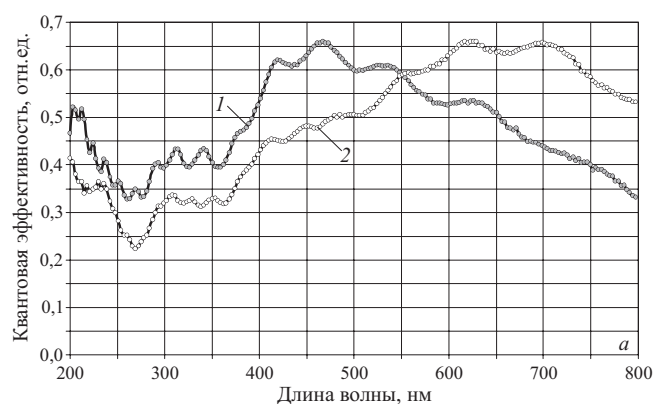


Рис. 3. Зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения для линеек БЛПП-369 с разными легирующими элементами: мышьяком (1), фосфором (2) (а) и различными покрывными пленками (б)

Покрывающие фоточувствительный $p-n$ переход детектора слои служат для его защиты от негативного воздействия окружающей среды как во время изготовления, так и в процессе эксплуатации. Кроме того, защитные слои должны обладать максимальным коэффициентом пропускания в рабочем спектральном диапазоне. В качестве таких слоев рассматривались главным образом однослойные пленки диоксида кремния (SiO_2) и трехслойные пленки из диоксида и нитрида кремния (Si_3N_4). Отмеченные покрытия одинаково хорошо защищают от воздействия окружающей среды, но оказывают различное влияние на квантовую эффективность детектора. Для сравнения на рис. 3, б приведены графики зависимости КЭ от длины волны для линеек БЛПП-369 с однослойной защитной пленкой из диоксида кремния толщиной 1000 Å (кривая 1) и трехслойной пленкой: SiO_2 толщиной 1000 Å, Si_3N_4 толщиной 1350 Å, SiO_2 толщиной 0,5 – 1 мкм (кривая 2). Эксперименты проводили на линейках, имплантированных мышьяком. Лучшие результаты по КЭ наблюдаются у линеек со слоем диоксида кремния толщиной 1000 Å. Квантовая эффективность детекторов с нитридными защитными слоями в области длин волн, меньших 380 нм, существенно снижается, что объясняется сильным поглощением излучения рассматриваемого интервала длин волн в нитриде.

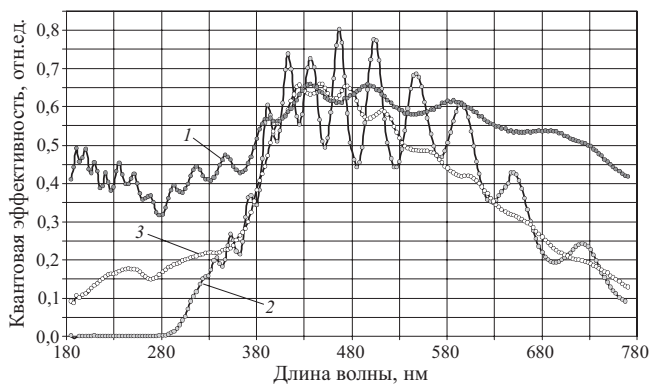


Рис. 4. Зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения для линеек детекторов: 1 — БЛПП-369, 2 — Sony ILX-526A, 3 — Sony ILX-526A с люминофорным покрытием

На рис. 4 представлены зависимости КЭ от длины волны излучения для линеек фотодиодов БЛПП-369 (кривая 1), линеек ПЗС Sony ILX-526A в фирменном исполнении (кривая 2) и Sony ILX-526A с люминофорным покрытием (кривая 3), применяемых в АЭСА. Можно заметить, что КЭ линейки ПЗС в фирменном исполнении при длине волны <300 нм резко снижается до полной потери чувствительности. Нанесение люминофора на поверхность ее фотоячеек увеличивает значения КЭ в УФ области до 10 – 20 %, что позволяет их использовать для решения задач АЭСА. Однако даже в этом случае значения их КЭ остаются в два – четыре раза меньшими, чем у линеек фотодиодов БЛПП-369. Такой же характер зависимости КЭ имеют и линейки ПЗС ILX511.

Внешний вид линейки фотодиодов типа БЛПП-369 показан на рис. 5. Линейка является интегральной микросхемой, выполненной в виде кремниевого кристалла длиной 33 мм, на поверхности которого сформированы фотодиоды, а также схема накопления и считывания сигналов. Расстояние фоточувствительной зоны до краев кристалла — 0,38 мм. Контакты линейки выведены на одну сторону кристалла. Для их разъемного соединения с электронной платой используется гибкий полиамидный шлейф. Применение полиамидного шлейфа и односторонность контактов на кристалле позволили не только разместить линейки фотодиодов по поверхностям различной кривизны и в несколько рядов, но и создать сборки без зазоров между линейками детекторов (с «перехлестом») и двухстрочные сборки для решения специальных задач АЭСА [5].

Тестирование кристаллов линеек фотодиодов проводится путем измерения и анализа их фотоэлектрических характеристик: темнового сигнала — ТС, темнового тока — ТТ, фоточувствительности — Ч, сигнала «памяти» — П и уровня шума — $\sigma_{\text{шума}}$. Измерение характеристик осуществляется с помощью измерительных установок под управлением программы «Тест». Перед измерением фотоэлектрических характеристик линеек проводится контроль их работоспо-

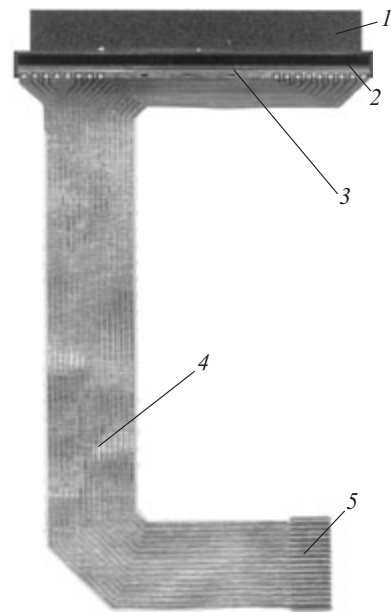


Рис. 5. Внешний вид кристалла линейки фотодиодов типа БЛПП-369 с полиамидным шлейфом: 1 — подложка; 2 — фоточувствительная зона; 3 — кристалл линейки фотодиодов; 4 — полиамидный шлейф; 5 — контакты для разъема

способности. Объектом тестирования являются первичные неразрезанные образцы линеек фотодиодов (вышедшие из производства) на кремниевых пластинах, отдельные кристаллы линеек с приваренными полиамидными шлейфами, многокристальные сборки, а также сборки в составе анализаторов МАЭС при их изготовлении и эксплуатации. При выходе из производства каждой линейке присваивается индивидуальный номер. Измеренные значения фотоэлектрических параметров записываются в файл, который является индивидуальным «паспортом» линейки фотодиодов. Располагая пополняемым время от времени «паспортом» линейки, можно проследить за изменением ее фотоэлектрических характеристик на всех этапах «жизненного» цикла: на пластине, с приваренными полиамидными шлейфами, в многокристальной сборке, в составе анализатора МАЭС при его изготовлении и по истечении некоторого срока эксплуатации. Отметим, что для создания многокристальных сборок используются линейки только высшего и первого сортов составляющие около 5 % от общего количества вышедших из производства.

Многолетний опыт применения линеек фотодиодов БЛПП-369 в анализаторах МАЭС подтвердил правильность выбранных технических решений. Они остаются основными базовыми элементами анализаторов МАЭС, успешно заменяющих традиционные системы регистрации спектров (фотопластинки и ФЭУ) в спектральных приборах России, ближнего зарубежья и стран Балтии при существенном улучшении характеристик АЭСА. Так, замена фотопластинок на анализатор МАЭС в спектрографе ДФС-458 позволила отказаться от предварительного концентрирова-

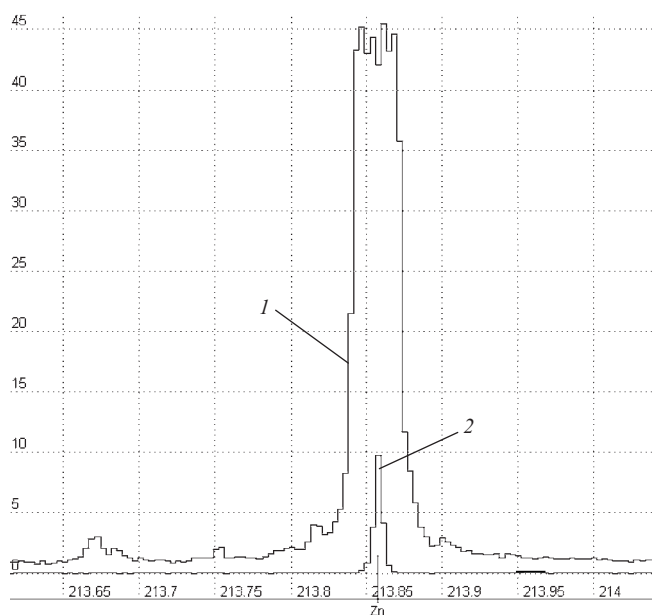


Рис. 6. Спектральная линия цинка 213,857 нм, зарегистрированная линейкой БЛПП-2Б нижним (1) ($h = 1$ мм) и верхним (2) рядами фотодиодов ($h = 10$ мкм)

ния при решении задачи измерения концентраций элементов Sb, Ru, Ta в продукции Завода разделения изотопов (ФГУП «Сибирский химический комбинат», г. Северск Томской обл.) в соответствии с международными требованиями ASTM C 787 [6]. Уменьшена радиационная нагрузка на персонал за счет снижения навески для анализа в 30 раз. Другим примером является замена ФЭУ на анализатор МАЭС в квантometре МФС-8, что привело к улучшению метрологических показателей качества результатов определения массовых долей свинца в никеле катодном, являющегося трудным элементом для анализа, в ГМК «Норильский никель», г. Норильск [7].

Однако при решении задач АЭСА бывают случаи, когда спектральная линия аналита имеет настолько большую интенсивность, что она не может быть измерена из-за насыщения фотоячеек линейки БЛПП-369 («зашкал» линии), что говорит о недостаточности динамического диапазона линейки 10^4 . Иногда же измерение интенсивности спектральной линии аналита невозможно из-за ее слияния с мешающей линией, что определяется недостаточным пространственным разрешением базовых линеек при шаге размещения 12,5 мкм. Для решения таких задач были разработаны новые линейки фотодиодов БЛПП-2Б и БЛПП-2В соответственно.

Линейка фотодиодов БЛПП-2Б содержит два ряда по 2048 фотодиодов с шагом 12,5 мкм и две идентичные схемы считывания сигнала. Фотодиоды нижнего ряда имеют высоту 1 мм, как в БЛПП-369, а верхнего ряда — 10 мкм. Спектр регистрируется за одно время экспозиции двумя рядами фотодиодов параллельно. При высоте спектральных линий в плоскости детектора более 1 мм, что практически всегда достигается, и

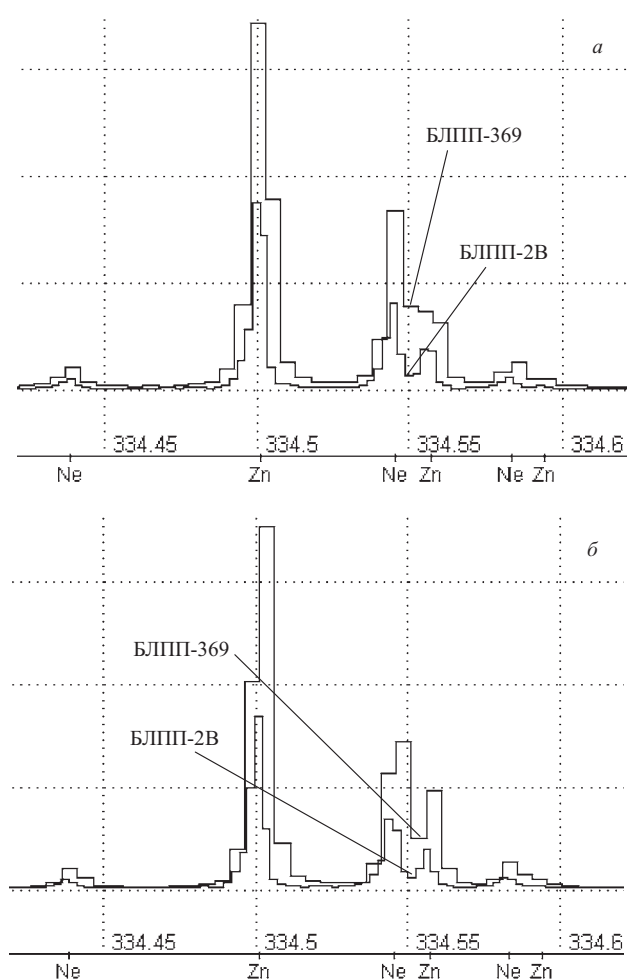


Рис. 7. Участок атомно-эмиссионного спектра, зарегистрированный линейками фотодиодов БЛПП-2В (шаг структуры 6,25 мкм) и БЛПП-369 (шаг структуры 12,5 мкм) при разном положении спектра относительно фотодиодов: а — провал между спектральными линиями Ne 334,5454 и Zn 334,557 нм находится между фотодиодами; б — в центре фотодиодов

за счет в сто раз меньшей площади фотодиода верхнего ряда зарегистрированные им спектральные линии имеют значения интенсивности в 100 раз меньше, чем у соответствующих спектральных линий нижнего ряда. При этом к динамическому диапазону нижнего ряда 10^4 добавляется динамический диапазон 10^2 верхнего ряда, позволяя проводить регистрацию спектра в полном динамическом диапазоне 10^6 . На рис. 6 представлена спектральная линия цинка 213,857 нм, зарегистрированная линейкой фотодиодов БЛПП-2Б. Спектральная линия 1 зарегистрирована нижним рядом фотодиодов, а линия 2 — верхним. Несмотря на то что линия 1 является «зашкаленной», спектральная линия 2 позволяет использовать ее в АЭСА. Характер зависимости КЭ от длины волны линеек БЛПП-2Б и БЛПП-369 совпадает.

Линейка фотодиодов БЛПП-2В имеет шаг структуры 6,25 мкм (количество фотодиодов 4096), в два раза меньший, чем у линейки БЛПП-369, что позволяет улучшить разделение спектральных линий про-

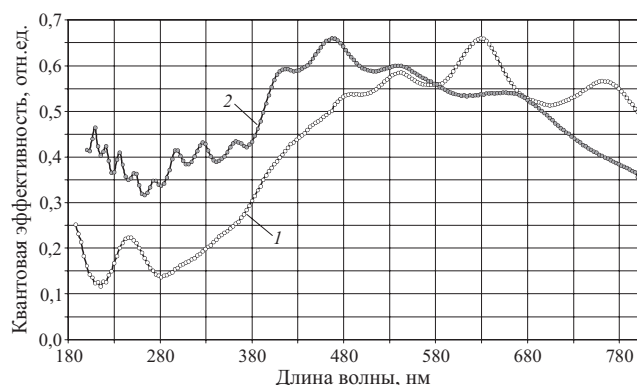


Рис. 8. Зависимости квантовой эффективности от длины волны излучения линеек фотодиодов: 1 — БЛПП-2В; 2 — БЛПП-369

граммным путем или за счет получения более высокого спектрального разрешения, в частности путем уменьшения ширины входной щели и относительного отверстия спектрального прибора. В качестве примера на рис. 7 представлен участок спектра, зарегистрированный линейками фотодиодов БЛПП-2В и БЛПП-369 на спектрометре «Гранд» [8] при разном положении спектра относительно фотодиодов: *a* — провал между спектральными линиями $\text{Ne } 334,5454$ и $\text{Zn } 334,557$ нм находится между фотодиодами, *b* — в центре фотодиодов. Наблюдается хорошее разделение указанных линий Ne и Zn линейкой БЛПП-2В независимо от их положения относительно фотодиодов, чего нельзя сказать о линейке БЛПП-369, которая не разделяет их в случае *a*. Однако необходимо заметить, что для получения соответствующего разрешения данных линий потребовалось уменьшить относительное отверстие спектрометра «Гранд» приблизительно в 10 раз и установить размер входной щели 6 мкм, что привело к существенному снижению интенсивности спектральных линий. На рис. 8 приведены зависимости КЭ от длины волны излучения линеек фотодиодов: БЛПП-2В и БЛПП-369. Из графиков видно, что в УФ области спектра значения КЭ линейки БЛПП-2В в два и более раза меньше, чем БЛПП-369. Однако в задачах, в которых разрешения БЛПП-369 недостаточно, но имеется избыток интенсивности линий, можно успешно использовать линейки БЛПП-2В.

Таким образом, создана линейка фотодиодов типа БЛПП-369, содержащая 2580 фотодиодов с шагом размещения 12,5 мкм, высотой 1 мм, динамическим диапазоном 10^4 и спектральной чувствительностью в области 160 – 1100 нм. Квантовая эффективность фотодиодов в УФ области спектра составляет 30 – 50 %. Разработанные методики тестирования и паспортизации позволяют наблюдать за изменением фотоэлектрических характеристик линейки на всех этапах ее «жизненного» цикла. Линейки фотодиодов нашли широкое применение в составе средства измерения интенсивности спектральных линий — многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров МАЭС, успешно заменивших средства регистрации спектров на основе фотопластинок и ФЭУ. Новые линейки типа БЛПП-2В могут быть использованы для измерения массовой доли элементов при диапазоне изменений интенсивности линии аналита до 10^6 , а линейки типа БЛПП-2В — для уменьшения количества спектральных наложений в атомно-эмиссионном спектре.

Литература

1. Шелпакова И. Р., Гаранин В. Г., Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1999. Т. 65. № 10. С. 3 – 16.
2. Заксас Б. И., Корякин А. Б., Попов В. И., Лабусов В. А., Рязанцева Н. П., Шелпакова И. Р. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 1994. Т. 60. № 9. С. 20 – 22.
3. Лабусов В. А., Попов В. И., Бехтерев А. В., Путьмаков А. Н., Пак А. С. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 104 – 109.
4. Лабусов В. А., Попов В. И., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В., Селюнин Д. О. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 110 – 115.
5. Лабусов В. А. / Заводская лаборатория. Диагностика материалов. Специальный выпуск. 2007. Т. 73. С. 13 – 17.
6. Анкудинова Л. Н. IV Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2003. С. 37.
7. Макарова Т. А., Макаров Д. Ф., Юдин Е. В. VI Международный симпозиум «Применение анализаторов МАЭС в промышленности» / Тезисы докл. — Новосибирск: ООО «ВМК-Оптоэлектроника», 2005. С. 11 – 12.
8. Лабусов В. А., Путьмаков А. Н., Бехтерев А. В. / Аналитика и контроль. 2005. Т. 9. № 2. С. 135 – 140.