

Новые октроны

для спектрально-аналитической аппаратуры

В ОАО «НИИ «Гириконд» разрабатываются и изготавливаются малогабаритные оптоэлектронные приборы — фоторезисторы, фотоэлементы, фотолюминесцентные излучатели — основные функциональные элементы октронов, которые должны помочь решению проблемы утечки газа.

Николай Горбунов

giricond@giricond.spb.ru

**Сергей Варфоломеев,
Лев Дийков,
Федор Медведев**

21@giricond.spb.ru

Наталья Альбертовна

Газ в быту и в производстве — это благо. Но прежде чем он дойдет до газовых котелен, химических реакторов и миллионов газовых плит, ему приходится пройти путь в тысячи километров в магистральных трубопроводах, минуя газораспределительные и компрессорные станции. И везде его караулит опасность, называемая утечкой. Что это такое и к каким последствиям она может привести — известно всем. Нет сомнений в том, что организационные и профилактические меры должны подкрепляться техническими средствами обеспечения безопасности, причем не только на промышленных объектах. А это значит, что нужны дешевые, малогабаритные, с малым энергопотреблением, массового производства газоаналитические приборы — определители утечки газа, и не только природного, а любого, который может нанести вред здоровью человека или привести к техногенным катастрофам.

В приборной оптоэлектронике хорошо известно техническое решение, когда функционально объединены и оптически связаны между собой излучатель и приемник излучения, получившие общее название «оптопара» [1]. Особое место среди них занимают октроны — оптоэлектронные полупроводниковые приборы, в которых оптическая связь между излучателем и приемником осуществляется по открытому оптическому каналу.

Такая конструкция позволяет по изменению параметров октрона фиксировать появление в пространстве открытого канала посторонних предметов, осуществлять их счет, определять момент их появления или фиксировать размеры. Именно так работают известные всем октроны. При этом длинноволновая граница рабочего спектрального диапазона октрона ограничивается, как правило, 1 мкм. Не менее интересным практическим применением октрона может быть определение изменения его электрических и фотоэлектрических параметров, вызванное изменением оптических характеристик среды, в которой распространяется излучение. Такое изменение связывается в первую очередь с изменением состава среды. В этом случае особенно интересен не только сам факт изменения — то есть факт

появления какого-то постороннего, возможно нежелательного газообразного компонента. Важно, что при рациональном подборе фотоприемника и излучателя, а также при некотором усложнении электронной схемы и адекватной проработке оптической части конструкции октрона возможна идентификация этого компонента и определение его концентрации. Связано это с тем, что при спонтанном или принудительном заполнении открытого оптического канала анализируемым веществом, имеющим в спектральном диапазоне 2–5 мкм характерные полосы поглощения, обязательно происходят изменения в спектрах поглощения газообразной среды канала. При этом если изменение интегрального поглощения свидетельствует о появлении постороннего компонента, то его идентификация осуществляется по выявлению вновь образованной структуры полос в спектрах поглощения. Из сказанного следует, что в этом случае преодолевается грань между оптическим газоанализатором и октроном, который теперь по существу выполняет основные функции спектрально-аналитического прибора (далее ИК-октрон). Вновь появившимся газообразным компонентом может оказаться метан, пропан, бутан, пары ацетона, фторсодержащих соединений, окислы углерода. Все перечисленные выше химические соединения и многие другие имеют характерные полосы поглощения в спектральном диапазоне от 2 до 5,2 мкм. Этот спектральный диапазон является наиболее информативным при анализе спектров различных углеводородов, поэтому он и выбран в качестве рабочего диапазона для фотоприемника и излучателя октрона.

Еще одно важное условие для придания октрону функций спектрально-аналитического прибора — это возможность преобразования спектров излучения излучателя или спектральных характеристик чувствительности фотоприемника в ярко выраженные селективные полосы, точно совпадающие с полосами спектров поглощения химических соединений, появление которых ожидается в той или иной обстановке. Это условие выполняется с помощью специально разработанных и введенных в конструкцию фотоприемника или излучателя интерфе-

ренционных фильтров. Наконец, необходимо, чтобы мощность излучения излучателя и чувствительность фотоприемника были достаточными для того, чтобы обеспечить в электронном тракте ИК-октрона по возможности большее отношение «сигнал — шум» и чтобы время нарастания и спада сигнала могло бы обеспечить работу в импульсном режиме с длительностью импульсов в 50–100 мкс. При этом потребляемая мощность ИК-октрона должна быть минимальной. Естественно, что функциональные и эксплуатационные характеристики таких газоанализаторов в первую очередь определяются фотоэлектрическими параметрами и характеристиками фотоприемника и излучателя октрона, их спектральной, параметрической и конструктивной согласованностью.

В ОАО «НИИ «Гириконд» разработана технология тонкопленочных поликристаллических структур на основе материалов группы А4В6 и твердых растворов А4В6–А2В6, которая позволила реализовать в спектральном диапазоне 2–5,2 мкм эффекты фотопроводимости, фотогальванический эффект, эффект фотолюминесценции и электролюминесценции. Причем степень реализации этих эффектов такова, что оказалось возможным на базе созданной технологии разработать и осуществить промышленный выпуск полупроводниковых оптоэлектронных приборов — фоторезисторов [2], фотолюминесцентных излучателей [3], полупроводниковых фотоэлементов [4].

Особенности этой технологии во многом определяются особенностями используемых материалов. Базовыми материалами являются селенид свинца, легированный примесями пятой группы [5], и твердые растворы селенида свинца и селенида кадмия [6]. Легирование элементами пятой группы позволяет получать материалы с проводимостью, близкой к собственной, и реализовать эффект фотопроводимости, а введение селенида кадмия в селенид свинца позволяет направленно изменять ширину запрещенной зоны материалов в пределах от 0,2 eV до 0,6 eV, а значит, дает возможность управлять спектральными характеристиками приборов.

Это позволяет оптимизировать состав материала в зависимости от требований, предъявляемых к соответствующей спектральной аппаратуре.

Селенид свинца относится к группе «прямозонных» полупроводников, и если предпринять меры по подавлению возможных рекомбинационных каналов по механизму Шокли — Рида, оже-рекомбинации и рекомбинации на поверхности, как это и осуществлено в представленной технологии, то основным рекомбинационным процессом остается межзонная излучательная рекомбинация. В этом случае обеспечиваются оптимальные условия для реализации эффекта фотолюминесценции и электролюминесценции. И наконец, по указанной технологии получают структуры с высокой подвижностью носителей тока — до $100 \text{ см}^2/(\text{В}\cdot\text{с})$ и достаточно большой для поликристаллов диффузионной длиной — до 30 мкм. Концентрация носителей при этом может меняться

от собственной до 10^{18} см^{-3} с п и р типами проводимости. Одновременно на таких элементах отработаны методы получения омических контактов [7]. Все это позволяет создавать барьерные структуры, на которых реализуется фотогальванический эффект.

Совокупность перечисленных выше технологических особенностей делает возможным в зависимости от задаваемых оптических, фотоэлектрических и эксплуатационных требований к ИК-октрону изготавливать различные модификации фотоприемников и излучателей.

В качестве приемников излучения в ИК-октронах применяются фоторезисторы и полупроводниковые фотоэлементы, причем использование фотоэлементов в силу ряда их особенностей является предпочтительным. Вот некоторые из них:

- Нет необходимости в источнике питания, напряжение и токи возникают в приборе только при его облучении и, как следствие, это определяет повышенную надежность и время наработки на отказ такого фотоэлемента.
- Отсутствие питания минимизирует энергопотребление прибора в целом.
- Высокая теплоустойчивость и слабая температурная зависимость токового сигнала позволяет реализовать расширенный рабочий температурный диапазон (от -60 до $+90$ °С).
- Частотно-независимое распределение спектра шума благоприятствует работе в широкой частотной полосе и импульсном режиме. Величина шума определяется только сопротивлением в «нулевой точке» вольт-амперной характеристики.
- Линейная зависимость тока короткого замыкания от мощности облучения облегчает определение концентрации компонент газа.
- Время нарастания и спада импульса 5–15 мкс позволяет работать в импульсном режиме с длительностью импульса 50–100 мкс. В этом случае можно эффективно использовать импульсный режим питания излучателя, увеличивая мощность излучения и существенно снижая энергопотребление ИК-октрона.

В качестве излучателей в ИК-октроне целесообразно использовать фотолюминесцентные полупроводниковые излучатели, в которых в качестве коротковолнового излучателя применен излучающий диод на основе арсенида галлия, а длинноволновое излучение генерируется в полупроводниковом слое селенида свинца или твердого раствора селенида свинца и кадмия. Следует иметь в виду, что примененный тип «коротковолнового» излучающего диода отличается повышенной мощностью излучения, стабильностью характеристик и высоким быстродействием, определяя эти свойства и у фотолюминесцентного излучателя в целом. Как уже отмечалось, спектральные диапазоны фотоприемников и излучателей должны формироваться в виде узких селективных полос. Это качество приборов обеспечивается введением в их конструкцию интерференционных фильтров, характеристики которых приведены в таблице 1.

Таблица 1

№	Тип фильтра	λ_{max} мкм $\pm 0,02$	$\lambda_{0,5}$ мкм	$\lambda_{0,1}$ мкм	FW_{HM} нм ± 20	$\text{FW}_{0,1\text{M}}$ нм ± 30
1	полосовой	2,98	2,95–3,03		80	120
2	полосовой	3,07	3,01–3,14		130	200
3	полосовой	3,23	3,18–3,28		100	160
4	полосовой	3,278	3,194–3,327		130	200
5	полосовой	3,29	3,18–3,4		220	330
6	полосовой	3,32	3,25–3,38		130	220
7	полосовой	3,4	3,25–3,54		290	450
8	полосовой	3,58	3,51–3,65		140	230
9	полосовой	3,9	3,82–3,96		140	230
10	полосовой	4,31	4,21–4,41		200	320
11	отрезающий			1,6		
12	отрезающий			2,6		

Примечание: λ_{max} — длина волны максимума пропускания фильтра;

$\lambda_{0,5}$ — длина волны, на которой пропускание фильтра составляет 50% от максимума;

$\lambda_{0,1}$ — длина волны, на которой пропускание фильтра составляет 10% от максимума;

FW_{HM} — ширина полосы пропускания фильтра на уровне 50% от максимума;

$\text{FW}_{0,1\text{M}}$ — ширина полосы пропускания фильтра на уровне 10% от максимума.

Об успешном применении фотоэлементов в извещателях пламени уже сообщалось в «КиТ» [8]. Известно также о возможном применении фотолюминесцентных излучателей в спектрально-аналитической аппаратуре [9].

При использовании описанных выше модификаций фотоэлементов и фотолюминесцентных излучателей положительные отличительные признаки этих компонентов транслируются на октроны, в которых они применяются и которые в настоящее время не имеют отечественных и мировых аналогов [10].

Параметры фотоэлементов и относительные спектральные характеристики чувствительности в зависимости от концентрации селенида кадмия, введенного в материал слоя, приведены соответственно в таблице 2 и на рис. 1, а температурные зависимости основных параметров фотоэлемента — на рис. 2. Измерения проводились при плотности энергетического потока 40 мВт/мм².

Температура излучателя АЧТ (абсолютно черное тело) — 1000 °С.

Параметры фотолюминесцентных излучателей и спектры мощности излучения в зави-

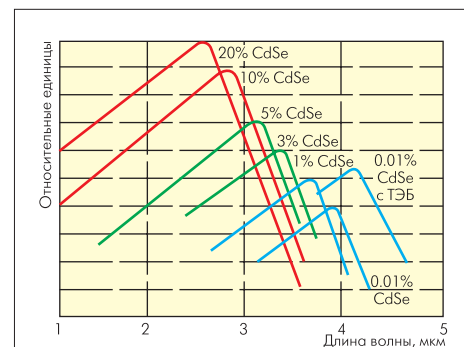


Рис. 1. Зависимость относительной спектральной чувствительности фотоэлемента от концентрации селенида кадмия

Таблица 2

Концентрация CdSe, мол. %	Тип ФЭ	$\lambda_1-\lambda_2$ мкм	λ_{max} мкм	t , мкс, не более	$I_{кз}$, мкА не менее	$U_{хх}$, мВ не менее
20	ФЭ722-1	0,5-3,5	2,6±0,2	30	60	50
5	ФЭ723-1	0,5-4,2	3,2±0,2	15	40	34
0,01	ФЭ724-1	0,50-4,7	3,7±0,2	5	25	25
0,01	ФЭ724-1Т с ТЭБ	1,5-5,0	4,2±0,2	7	35	50

ФЭ — полупроводниковый фотоэлемент, $\lambda_1 - \lambda_2$ — область спектральной чувствительности, λ_{max} — длина волны максимума чувствительности, $I_{кз}$ — ток короткого замыкания, $U_{хх}$ — напряжение холостого хода, t — быстродействие, ТЭБ — однокаскадная термоэлектрическая батарея.

Таблица 3

Параметры	Содержание селенида кадмия, мол. %			
	0,1	5	10	20
Тип излучателя	ИЛ-151	ИЛ-151-1	ИЛ1151-2	ИЛ151-3
Длина волны максимума излучения, мкм	4,0	3,7	3,4	3,2
Мощность излучения в режиме постоянного тока, мВт	50	75	100	120
Мощность излучения в импульсном режиме мВт	0,7	1,0	1,5	1,7
Сила излучения в режиме постоянного тока, мкВт/ср	40	60	100	120
Время нарастания и спада излучения, мкс	3	6	10	15

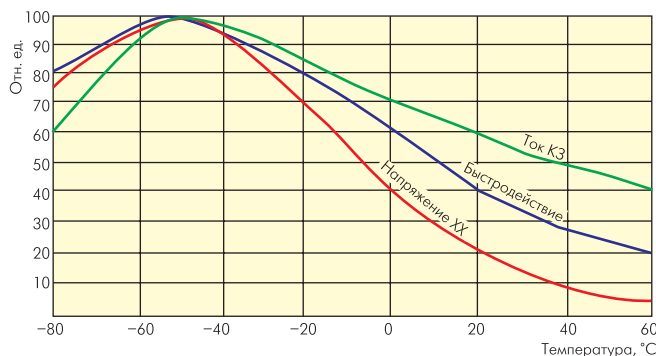


Рис. 2. Температурные зависимости тока короткого замыкания, напряжения холостого хода и быстродействия фотоэлементов

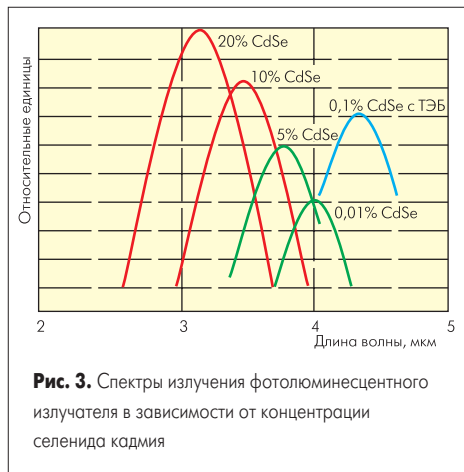


Рис. 3. Спектры излучения фотолюминесцентного излучателя в зависимости от концентрации селенида кадмия

симости от концентрации селенида кадмия, введенного в материал слоя, приведены в таблице 3 и на рис. 3.

Условия измерения: потребление в режиме постоянного тока — 75 мА; потребление в режиме импульсного тока — 0,7 А.

Из рис. 1 и 3 видно, что введение селенида кадмия смещает длинноволновую границу спектральной чувствительности фотоэлемента и положение максимума излучения излучателя в коротковолновую область спектра при одновременном увеличении самой чувствительности и мощности излучения.

Параметры одного из возможных вариантов ИК-октрона приводятся ниже, а в табли-

це 4 показано, как меняются параметры ИК-октрона в зависимости от концентрации селенида кадмия, введенного в материал слоя фотоэлемента и излучателя.

Приведенные в таблице 4 значения параметров получены при плотности потока в открытом канале, равном $3 \cdot 10^{-7}$ Вт/мм².

Из таблицы 4 следует, в частности, что оптимальное отношение концентрации селенида кадмия, введенного в слой фотоэлемента, к соответствующей концентрации для слоя излучателя равно 3...4. Параметры ИК-октрона, не вошедшие в таблицу 4:

- Входной ток — 75 мА.
- Входное напряжение — 1,5 В.
- Входной импульсный ток — 0,6 А.

Таблица 4

Концентрации селенида кадмия в материале слоя излучателя, мол. %	0,3	4	10	20
Концентрации селенида кадмия в материале фотоэлемента, мол. %	0,03	1	3	5
Отношение концентраций селенида кадмия в материале слоя излучателя и фотоэлемента	3	4	3,3	4
Длина волны максимума пропускания в открытом канале октрона, мкм	4,0	3,7	3,4	3,2
Время нарастания (спада), выходного импульсного напряжения, мкс	5	10	15	20
Отношение выходного напряжения к напряжению шума до впуска анализируемого вещества в открытый оптический канал, не менее	150	300	450	500

- Длительность импульса — 100 мкс.
- Сквозность — 20.
- Напряжение шума на выходе $2 \cdot 10^{-8}$ В/Гц^{1/2}.
- Ширина спектральных полос пропускания в открытом канале оптической связи:
 - а) без интерференционного фильтра — 0,7 мкм;
 - б) с интерференционным фильтром — 0,1 мкм.
- Гамма-процентная наработка до отказа при $\gamma = 95\%$ — 50 000 часов.
- Диапазон рабочих температур — от -60 до +80 °C.
- Базовый корпус фотоэлемента и излучателя — ТО-5.

Условная схема одного из возможных вариантов конструкции октрона приведена на рис. 4. (На рис. 4 приняты следующие обозначения: 1 — фотолюминесцентный излучатель; 2 — фотоэлемент с интерференционным фильтром для рабочего канала; 3 — фотоэлемент с интерференционным фильтром для опорного канала; 4 — корпус фотоэлектрической части октрона, 5 — корпус оптической части ИК-октрона, 6 — заборные окна, 7 — отражающее зеркало.)

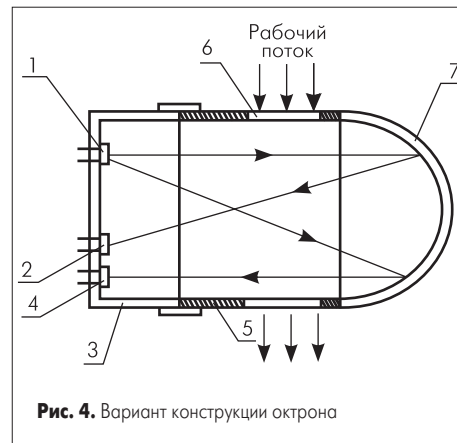


Рис. 4. Вариант конструкции октрона

ИК-октрон работает следующим образом. Через заборное окно в пространство открытого оптического канала подается вещество, подлежащее спектральному анализу. Если ИК-октрон работает, например, в спектрально-аналитическом приборе, предназначенном для определения концентрации метана в атмосфере окружающего воздуха, то спектр излучения фотолюминесцентного излучателя и полоса пропускания интерференционного фильтра полупроводникового фотоэлемента в рабочем канале выбраны спектрально согласованными между собой и с полосой спектра поглощения метана ($\lambda_{max} = 3,23 \pm 0,05$ мкм). В то же время для полупроводникового фотоэлемента опорного канала интерференционный фильтр выбран так, чтобы его полоса пропускания совпадала со спектром излучения фотолюминесцентного излучателя, но не совпадала с полосой поглощения ни с одного из возможных компонентов воздуха или других газообразных компонентов, например, $\lambda_{max} = 3,05 \pm 0,02$ мкм. Очевидно, что ширина спектра излучателя должна быть достаточно широкой для того, чтобы включить в себя полосу пропускания как основного канала, так и вспомогательного. Наст-

ройка электронной измерительной схемы осуществляется таким образом, что в отсутствии метана в воздухе уравниваются фотоЭДС основного и опорного каналов, при этом любое изменение состояния среды, не связанное с изменением ее оптических характеристик, например, изменение температуры, не должно приводить к нарушению баланса фотоЭДС. И только появление в составе воздуха метана увеличивает поглощение в спектральном диапазоне пропускания интерференционного фильтра фотоэлемента основного канала и, как следствие, уменьшает его фотоЭДС, в то время как фотоЭДС опорного канала остается неизменной. Регистрируемый разбаланс ЭДС должен быть пропорциональным концентрации метана в воздухе.

Таким образом, открытый оптический канал ИК-октрона используется для анализа оптических характеристик среды в самом открытом канале.

Относительное взаимное расположение перечисленных выше элементов октрона, их число, геометрические размеры и особенности отражающей оптики, а также спектральные характеристики излучателей, фотоэлементов и интерференционных фильтров учитываются в конструкции октрона индивидуально для каждого конкретного случая применения. При этом малые габариты, экономное энергопотребление, а также высокие эксплуатационные характеристики делают реальным их массовое использование в качестве основного функционального элемента в газоаналитической аппаратуре для систем обеспечения безопасности, в том числе при эксплуатации в сложных производственных условиях — на предприятиях газовой, неф-

тедобывающей, металлургической и горнодобывающей промышленности.

Литература

1. Носов Ю. Р., Сидоров А. С. Оптроны и их применение. М.: Радио и связь. 1981.
2. Фоторезисторы. Технические условия АДПК.434125.001 ТУ.
3. Излучатели. Технические условия АДБК.432228.024 ТУ.
4. Фотоэлементы. Технические условия АДПК.423231.001 ТУ.
5. Дийков Л. К., Олеск А. О., Андреев Ю. В. Материал для изготовления фотоприемников излучения. А. С. № 52171, приоритет от 21.07.69.
6. Дийков Л. К., Олеск А. О., Андреев Ю. В. Материал для изготовления фоточувствительного слоя. А. С. № 67405, приоритет от 32.09.71.
7. Медведев Ф. К., Дийков Л. К., Олеск А. О. Метод формирования омического контакта. А. С. Приоритет от 08.10.88.
8. Дийков Л. К., Медведев Ф. К., Варфоломеев С. П. и др. Электронно-оптические извещатели пламени. ИК-приемники нового поколения // Электроника. 2000. № 6.
9. Олеск А. О., Дийков Л. К., Непомнящий С. В. Источник излучения. А. С. № 1127505, приоритет от 23.12.82.
10. Горбунов Н. И., Варфоломеев С. П., Дийков Л. К., Марахонов В. М., Медведев Ф. К. Фотолюминесцентный излучатель, полупроводниковый фотоэлемент и октрон на их основе. Патент № 37571, приоритет от 05.02.04.