

ФИЗИЧЕСКИЕ ПРИБОРЫ ДЛЯ ЭКОЛОГИИ,
МЕДИЦИНЫ, БИОЛОГИИ

УДК 535.37

ШИРОКОПОЛОСНЫЙ ФОТОДЕТЕКТОР БЛИЖНЕГО
И.К.-ДИАПАЗОНА НА ОСНОВЕ ФОТОДИОДА НА InGaAs
С БОЛЬШОЙ СОБИРАЮЩЕЙ ПОВЕРХНОСТЬЮ ДЛЯ РЕГИСТРАЦИИ
СИНГЛЕТНОГО КИСЛОРОДА

© 2019 г. В. Г. Гольдорт^a, А. В. Демьяненко^{b,c}, А. С. Богомолов^{b,c},
С. А. Кочубей^a, А. П. Пыряева^{b,c}, А. В. Бакланов^{b,c,*}

^a Институт физики полупроводников им. А.В. Ржанова СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, просп. Академика Лаврентьева, 13

^b Институт химической кинетики и горения им. В.В. Воеводского СО РАН
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Институтская, 3

^c Новосибирский государственный университет
Россия, 630090, Новосибирск, ул. Пирогова, 2

* e-mail: baklanov@kinetics.nsc.ru

Поступила в редакцию 29.05.2018 г.

После доработки 29.05.2018 г.

Принята к публикации 16.07.2018 г.

Для детектирования и.к.-люминесценции синглетного кислорода создан и опробован широкополосный фотодетектор ближнего и.к.-диапазона на основе фотодиода на InGaAs G12180-250A (Hamamatsu) с фоточувствительной поверхностью $\varnothing 5$ мм. Схема усиления сигнала собрана на базе широкополосных малошумящих операционных усилителей с последующей фильтрацией сигнала с регулируемой полосой f от 15 до 600 кГц, что позволило получить разрешение по времени лучше 1 мкс, чувствительность 10^7 – 10^9 В/Вт и обнаружительную способность по уровню шума (Noise Equivalent Power), равную NEP, Вт/Гц^{1/2} $\approx 1.4 \cdot 10^{-14} \lambda^{-1}$ [мкм] f [кГц] в полосе 15–600 кГц.

DOI: 10.1134/S0032816219010099

ВВЕДЕНИЕ

Фотоприемник разработан для детектирования фосфоресценции синглетного кислорода. Молекула кислорода в первом возбужденном электронном синглетном состоянии $O_2(a^1\Delta_g)$ является реакционноспособной частицей, играющей важную роль в разнообразных фотоиндуцированных и темновых химических и биологических процессах, протекающих в живых организмах, окружающей нас природе и в технологической практике [1, 2].

Для изучения всех этих процессов необходимо детектировать синглетный кислород. Детектирование синглетного кислорода осуществляется по его люминесценции на переходе $(a^1\Delta_g) \rightarrow X(^3\Sigma_g^-)$ с центром спектра испускания на примерно 1270 нм [3]. Данный переход запрещен по спине и орбитальной симметрии. Поэтому интенсивность излучения очень мала, что диктует высокие требования к чувствительности детектора. Время релаксации в различных средах отличается на порядки величины. Так, например, время релаксации синглетного

кислорода в различных растворителях варьируется от ~ 70 мс для перфторуглеводородов до 3 мкс для воды [3]. Следовательно, детектор должен обладать микросекундным временным разрешением.

В настоящее время наибольшее распространение для регистрации люминесценции синглетного кислорода получили детекторы на основе фотодиодов InGaAs. Выпускаемые фирмой Hamamatsu детекторы инфракрасного излучения на основе фотодиодов обладают высокой чувствительностью, но не используют возможности этих фотодиодов по временному разрешению. Так, например, инфракрасный детектор InGaAs C12483-250 фирмы Hamamatsu, в котором используется фотодиод с диаметром фоточувствительной поверхности $\varnothing 5$ мм, обладает высокой чувствительностью, но низкой частотной полосой приема сигнала – 900 Гц [4].

При этом сам фотодиод характеризуется граничной частотой 3 МГц – типичным значением [4], что позволяет достичь временного разрешения, необходимого для изучения кинетики процессов с участием синглетного кислорода. Следует отметить,

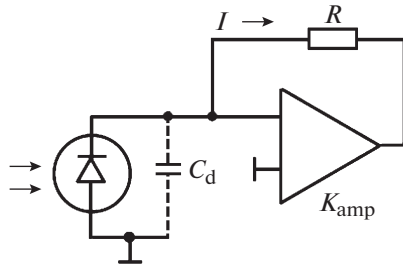


Рис. 1. Традиционная схема включения фотодиода.

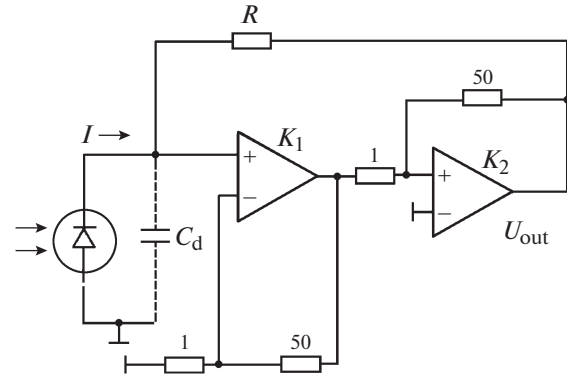


Рис. 2. Реализованная схема регистрации сигнала.

что в настоящее время этой же фирмой выпускаются детекторы на основе фотоэлектронных умножителей на InGaAs, которые имеют временное разрешение на уровне 1 нс, однако это существенно более дорогой прибор.

Для исследования процессов с участием синглетного кислорода достаточно микросекундного временного разрешения, и это может быть реализовано в экономичном варианте на базе коммерческих фотодиодов на InGaAs с большой собирающей поверхностью, что важно с точки зрения чувствительности детектора. В данной работе использована схема усиления сигнала на базе широкополосных маломощных операционных усилителей, что позволило при большой собирающей поверхности фотодиода достичь временного разрешения в микросекундном диапазоне.

СХЕМА ДЕТЕКТОРА

Основные параметры фотодиода G12180-250 следующие: емкость фотодиода $C_d = 1-7$ нФ, полоса приема $f = 0.5-3$ МГц, шумовой эквивалент мощности (Noise Equivalent Power) $NEP < 1.5 \cdot 10^{-14}$ Вт/Гц^{1/2} [4]. Разработана схема фотодетектирования для регистрации сигнала в диапазоне частот Δf до 600 кГц, с высокой чувствительностью и с уровнем шума на выходе ~ 1 В (при $\Delta f = 600$ кГц), позволяющими повысить обнаружительную способность путем статистического накопления сигнала. Параметры фотодиодов имеют большой разброс, но схема позволяет работать при любых значениях C_d и требуемой полосы приема.

На рис. 1 показана обычно используемая схема включения фотодиода. Обнаружительная способность такой схемы определяется токовыми шумами фотодиода, шумовым током операционного усилителя и шумовым напряжением V_s усилителя. В нашем случае (большая полоса приема и большая емкость C_d) определяющим является V_s . Оценочная величина спектральной плотности шумового тока в полосе частот обратной связи ($1 < \omega_c RC_d < K_{amp}$) равна $I_n \approx V_s \omega_c C_d$. Для спектральной чувствительности фотодиода серии S12180 N, А/Вт $\approx 0.7\lambda$ [мкм] [4] в диапазоне длин

волн от 1 до 1.5 мкм и V_s операционного усилителя ≈ 10 нВ/Гц^{1/2} получаем обнаружительную способность фотодетектора:

$$NEP, \text{ Вт/Гц}^{1/2} \approx 1.4 \cdot 10^{-14} \lambda^{-1} f [\text{кГц}]. \quad (1)$$

В качестве операционного усилителя был выбран ОРА2356, имеющий $V_s \approx 10$ нВ/Гц^{1/2} в диапазоне частот f от 10 кГц до 1 МГц, низкий входной ток и $F_1 = 2 \cdot 10^8$ Гц – произведение полосы приема на коэффициент усиления. На рис. 2 представлена реализованная схема регистрации сигнала. Частотная характеристика схемы:

$$U_{out} = IR / [1 + (\omega_c RC_d / K_{\Sigma})^2]^{1/2}, \quad (2)$$

где $K_{\Sigma} = K_1 K_2$.

Для обеспечения равномерной амплитудно-частотной характеристики (а.ч.х.) приема необходимо, чтобы в полосе приема коэффициент усиления K_{Σ} был постоянным и сдвиг фазы обоих каскадов не превышал 45°. Для выбранного операционного усилителя с равномерным спадом а.ч.х. на 20 дБ/декада требования по фазе выполняются при $K_{1,2} \leq (\text{tg}\varphi) F_1 / f^{\max}$, и для максимальной $f = 1$ МГц коэффициенты $K_{1,2} = 82$. При этом $R \leq K_{\Sigma} / (2\pi f C_d) \approx 500$ кОм при $C_d = 2$ нФ. Нет смысла стремиться увеличивать R , так как возникают трудности с шунтированием резистора R паразитной емкостью.

На рис. 3 приведена функциональная схема фотодетектора. В выносном блоке собраны схема регистрации сигнала, рассмотренная выше, и схема управления охлаждающими элементами Пельтье, обеспечивающая поддержание температуры на уровне $20 \pm 0.05^\circ\text{C}$. После усиления предварительным усилителем (коэффициент усиления можно менять) сигнал далее проходит через регулируемый по частоте среза в 10 раз фильтр верхних частот (ФВЧ) 2-го порядка, отсекающий низкочастотные шумы операционного усилителя (которые для ОРА2356 значительно выше 10 нВ/Гц^{1/2}).

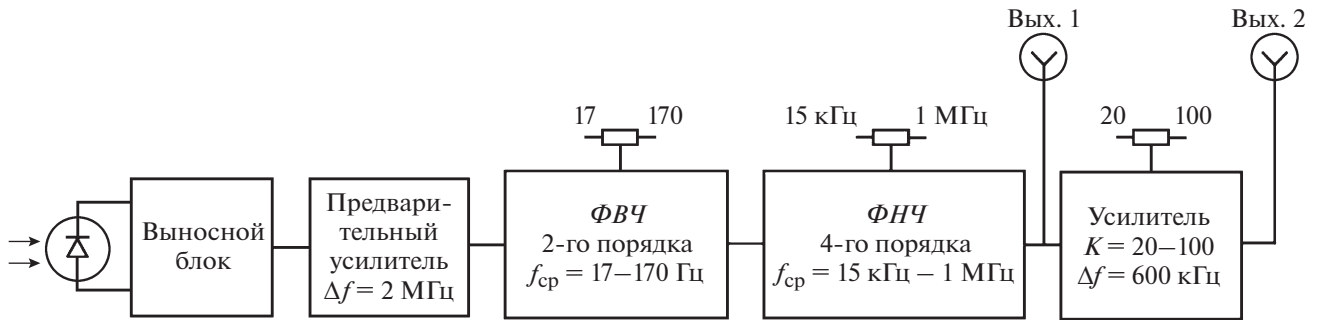


Рис. 3. Функциональная схема фотодетектора.

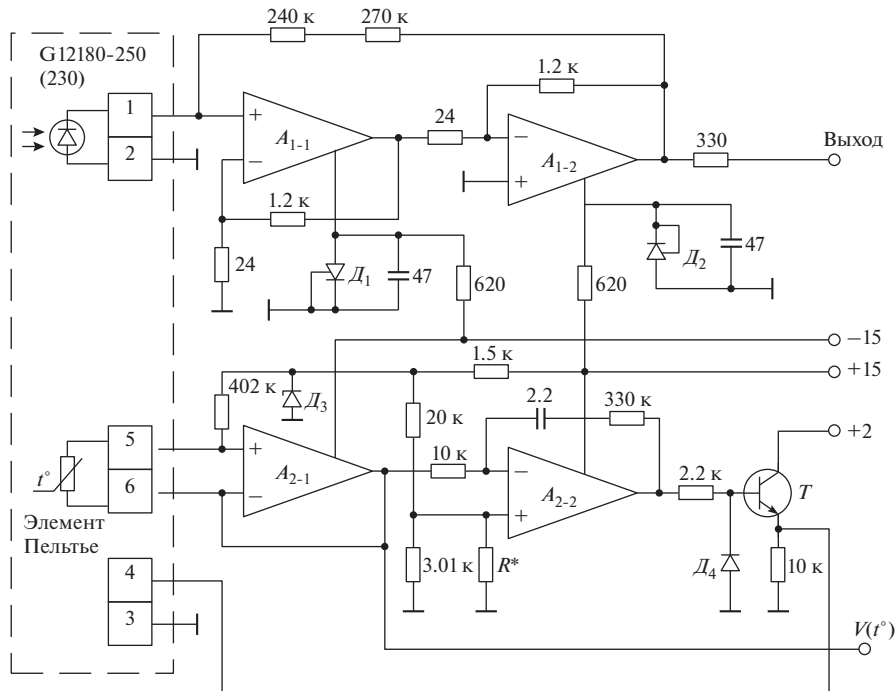


Рис. 4. Схема выносного блока. A_1 – ОРА2356, A_2 – ОРА2107; T – КТ829; D_1, D_2 – ТЛ431, D_3 – Д818Е, D_4 – КД521. Цифры 1–6 соответствуют чипам фотодетектора G12180-250.

Затем сигнал проходит через фильтр нижних частот ($\Phi Н Ч$) 4-го порядка с регулируемой частотой среза от 15 кГц до 1 МГц. Для детектирования сигнала в максимальной полосе 600 кГц используется основной выход (Вых. 1 на рис. 3), где чувствительность фотодетектора составляет 10^7 В/Вт. В случае регистрации низкочастотных сигналов, когда уровень шума на Вых. 1 мал, используется дополнительный усилитель с полосой 600 кГц с регулируемым от 20 до 100 коэффициентом усиления. В этой конфигурации чувствительность равна $2 \cdot 10^8 - 10^9$ В/Вт.

На рис. 4 представлена принципиальная схема выносного блока. Следует отметить, что резистор R^* в мостовой схеме регистрации температуры подбирался (из-за разброса напряжения стабили-

трона, обеспечивающего стабилизацию питания моста) для установки температуры фотодиода, рекомендованной фирмой-изготовителем (Hamamatsu), а резистор обратной связи состоит из двух резисторов для уменьшения шунтирующей емкости. Фильтры верхних и нижних частот собраны по схемам, описанным в [5]. В схеме $\Phi Н Ч$ применен операционный усилитель THS 4032, позволяющий эффективно подавить высокочастотный шум предварительного усилителя.

Источник питания собран с использованием понижающего сетевого трансформатора из-за опасений помех от преобразовательной схемы. На выходе источника: ± 15 В для питания операционных усилителей, +2 В для питания элементов Пельтье. В корпусе источника установлен цифро-

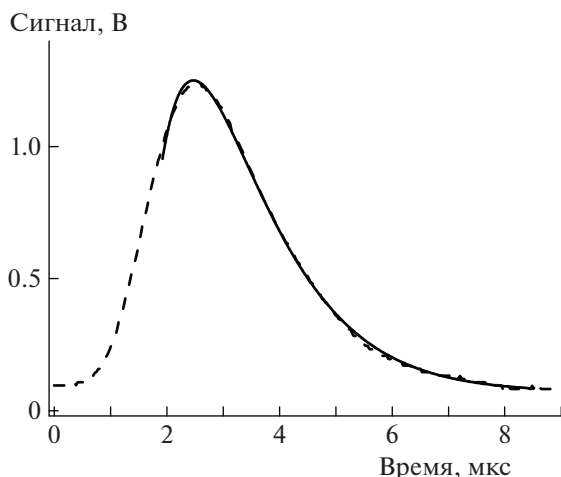


Рис. 5. Сигнал и.к.-люминесценции синглетного кислорода (штриховая линия), полученный при возбуждении суспензии двуокиси титана (TiO_2) в четыреххлористом углероде (CCl_4), насыщенном воздухом, в результате возбуждения излучением 3-й гармоники Nd:YAG-лазера с длиной волны 355 нм. Полученный временной профиль является результатом усреднения по 4096 импульсам. Сплошной линией показана аппроксимация временного профиля в предположении экспоненциальных аппаратной функции и кинетики спада сигнала, полученная методом наименьших квадратов.

вой вольтметр для регистрации напряжения $V(t^{\circ})$ на термисторе и контроля выходных напряжений. Измеренная спектральная плотность шума на Вых. 1 (рис. 3) в диапазоне частот от 15 кГц до 600 кГц возрастает линейно (см. формулу (1)), а затем резко спадает и на частоте 2 МГц практически равна нулю.

ТЕСТИРОВАНИЕ ДЕТЕКТОРА

Для тестирования детектора с использованием схемы регистрации выполнено измерение сигнала люминесценции синглетного кислорода в области ближнего и.к.-диапазона (см. рис. 5). Для этого выбраны условия, в которых, как известно [6], синглетный кислород люминесцирует в ближнем и.к.-диапазоне с кинетикой спада в микросекундном

временном диапазоне. Наблюдаемый профиль удовлетворительно описывается кинетикой спада сигнала с характерным временем ~ 1 мкс, что также показано на рис. 5.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Представлены результаты разработки широкополосного фотодетектора ближнего и.к.-диапазона на основе фотодиода на InGaAs G12180-250A (Hamamatsu) с диаметром фоточувствительной поверхности 5 мм. Для усиления сигнала собрана схема на базе широкополосных малошумящих операционных усилителей с последующей фильтрацией сигнала с регулируемой полосой от 15 до 600 кГц (f_C), что позволило получить разрешение по времени лучше 1 мкс, и обнаружительную способность по уровню шума, равную $NEP, \text{Вт/Гц}^{1/2} \approx 1.4 \cdot 10^{-14} \lambda^{-1} [\text{мкм}] / f [\text{кГц}]$ в полосе $f = 15\text{--}600$ кГц. Работа детектора протестирована на измерении временного профиля сигнала люминесценции синглетного кислорода с временем жизни ~ 1 мкс.

Разработанный детектор является экономичным вариантом фотодетектора для области ближнего и.к.-диапазона, чувствительность и временное разрешение которого позволяют исследовать широкий круг процессов с участием синглетного кислорода — одной из основных реакционных форм кислорода.

Данная работа выполнена при поддержке Российского научного фонда (проект № 16-13-10024).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Singlet O_2 / Ed. Frimer A.A. Boca Raton (FL): CRC Press, 1985.
2. Singlet Oxygen: Applications in Biosciences and Nanosciences / Eds. Nonell S., Flors C. RSC Publishing, 2016.
3. Schweitzer C., Schmidt R. // Chem. Rev. 2003. V. 103. P. 1685. doi 10.1021/cr010371d
4. <http://www.hamamatsu.com>
5. Moschytz G.S., Horn P. Active Filter Design Handbook. NY: John Wiley & Sons, 1981.
6. Nosaka Y., Nosaka A.Y. // Chem. Rev. 2017. V. 117. P. 11302. doi 10.1021/acs.chemrev.7b00161