
ОБОРУДОВАНИЕ И ПРИБОРЫ

Е.Д. Арама*, В. Ф. Житарь**, Т.Д. Шемякова**

СЕНСОРЫ УФ-ИЗЛУЧЕНИЯ

**Медицинский и фармацевтический университет им. Н. Тестемицану,
ул. Штефана чел Маре, 165, г. Кишинев, Республика Молдова*

***Институт прикладной физики АНМ,
ул. Академией, 5, г. Кишинев, MD-2028, Республика Молдова*

Введение

Ультрафиолетовое излучение (УФ) оказывает сильное воздействие на активность живых организмов и растений. Это обуславливает его широкое применение в биологии, медицине, сельском хозяйстве. Известно, что область УФ-излучения можно разделить на три поддиапазона: *A*, *B* и *C*. Ультрафиолетовое излучение диапазона *A* ($\lambda = 320\text{--}400$ нм), достигая поверхности Земли, создает эритемный эффект; *B* ($\lambda = 280\text{--}320$ нм), воздействуя на кожу, вызывает более сильный эритемный эффект, сопровождаемый пигментацией; *C* ($\lambda = 220\text{--}280$ нм), оказывает опасное воздействие на живые организмы.

Большинство биологических растительных и животных сред поглощают УФ-излучение, длина волны которого короче 230 нм. Белки поглощают излучение длиной волны 275 нм; нуклеиновые кислоты и жиры также поглощают УФ-излучение. Следует отметить, что и глаз человека на протяжении жизни подвергается воздействию УФ-излучения, которое представляет собой определенную область спектра солнечного излучения. Главная функция роговицы и хрусталика глаза состоит в том, чтобы фокусировать это излучение на сетчатку и одновременно служить эффективным фильтром *A* и *B* УФ-излучения, защищая сетчатку от опасного воздействия. Излучение длиной волны 295 нм полностью поглощается роговицей. Хрусталик поглощает УФ *A*- и *B*- излучение (295–400 нм), которое проходит через роговицу и может оказывать фототравмирующий эффект на структурные белки хрусталика. Длительное воздействие УФ-излучения на хрусталик (высокие дозы) ведет к его кумулятивному фотохимическому разрушению, вызывает лучевую офтальмию, катаракту, разрушает сетчатку и ведет к слепоте. Механизм, при котором УФ *A*- и *B*-излучение вызывает катаракту, пока неизвестен; могут происходить процессы биохимической и биологической природы при фотохимическом воздействии и образовании катаракты [1]. Существует множество эпидемиологических и лабораторных исследований, которые показывают, что фотоны УФ-излучения (особенно УФ *B*), которые попадают в глаз, оказывают очень вредное воздействие на хрусталик человека, вызывая катаракту. Это обстоятельство вызвало большой интерес к исследованию механизма действия УФ *B* излучения на белки хрусталика, а также на ДНК клеток эпителия хрусталика. В специальной литературе описаны исследования, показывающие, что УФ излучение определяет изменения структуры белков хрусталика и может модифицировать в них взаимодействия, ответственные за поддержание прозрачности хрусталика *in vivo* [2].

Оптимальные дозы УФ-излучения стимулируют развитие растущих молодых организмов, препятствуют возникновению рахита и анемии, в то же время излучение с максимумом около $\lambda = 300$ нм в определенной дозе провоцирует возникновение рака. Эффект воздействия этого вида излучения на растения также зависит от дозы.

Таким образом, становится очевидной необходимость точной оценки дозы УФ-излучения с помощью уфиметра – прибора для регистрации излучения, чувствительного в УФ-области. В последние годы наблюдается повышенный интерес к приемникам УФ-излучения. Этот интерес вполне обоснован, поскольку в упомянутом спектральном диапазоне можно отметить дефицит малогабаритных детекторов излучения (например, по сравнению с видимой и другими областями спектра).

Недавно были предложены некоторые виды детекторов для УФ-области спектра. Для более широкого применения уфиметров в вышеуказанных диапазонах необходимо разработать портативные (переносные) модели приборов. При такой разработке целесообразно в качестве фотоприемника использовать полупроводниковые структуры, поскольку они имеют все необходимые для этого качества: небольшие размеры, прочность, гарантированную надежность, могут быть снабжены автономным источником питания. Например, авторы работы [3] предложили детекторы, в которых использованы поверхностные барьеры на эпитаксиальных слоях $n-n^+$ -GaP. На их основе изготовлены приборы для измерения УФ-излучения UVR-21. Отмечаются простота изготовления и применения приборов. Исследователи из Института физики полупроводников Национальной академии наук Украины предлагают для промышленного изготовления фотодиоды на основе пленок халькогенидов кадмия для регистрации УФ-излучения в различных диапазонах длин волн [4]. Мы предлагаем другой вид детекторов для этого спектрального диапазона на основе слоистых бисульфидов. Технология изготовления слоистых монокристаллов проста и описана в работах [5, 6]. Для бактерицидного поддиапазона разработаны фоторезисторы на основе оксида и сульфида кадмия – алюминия ($\text{CdAl}_2\text{S}(\text{O})_2$) [7, 8].

Характеристики и параметры сенсоров

Одним из основных параметров полупроводниковых материалов, применяемых при разработке сенсоров УФ-излучения, является широкая запрещенная зона ($E_g \geq 3,0$ эВ). Это необходимо для того, чтобы исключить или свести к минимуму чувствительность к излучению в видимой и ИК-области спектра. Данное требование успешно выполняется в соединениях $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (а), $\text{Zn}_3\text{GaInS}_6$ (б) и $\text{Zn}_3\text{AlInS}_6$ (в), которые относятся к группе халькогенидов со слоистой структурой и имеют ширину запрещенной зоны 3,05; 3,25 и 3,37 эВ соответственно [9, 10, 11]. На основе слоистых монокристаллов разработаны и изготовлены фотоприемники с прямоугольной (П-образной) спектральной характеристикой, которые имеют высокую чувствительность. Указанное свойство характерно для переходов и обусловлено малой скоростью поверхностной рекомбинации в этих полупроводниках. Процесс разработки и изготовления фотодетекторов описан в работах [6–8]. Для изготовления фотодетекторов использовались вышеуказанные полупроводники. Монокристаллы представляют собой пластины площадью $S \geq 100$ мм², которые легко раскалываются до толщины 10–500 мкм.

Для применения в качестве фоточувствительного элемента были разработаны фотодиоды с поверхностным барьером Шотки (ПБШ), которые имеют следующие основные преимущества:

- высокая фоточувствительность в широкой спектральной области;
- не нужен источник тока, поскольку фототок генерируется за счет принимаемого излучения;
- люкс-амперная характеристика линейна в широком интервале принимаемого потока;
- простая технология изготовления.

ПБШ на основе слоистых монокристаллов ZnIn_2S_4 был подробно исследован с различными контактами [5, 6]. Анализ полученных результатов позволяет сформулировать их основные характеристики.

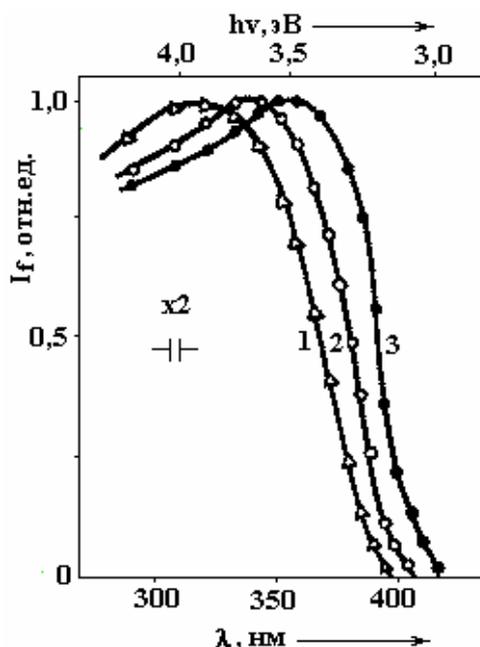


Рис. 1. Спектральная зависимость фотосигнала диодов Шотки на основе соединений $\text{Zn}_3\text{InAlS}_6$ (1), $\text{Zn}_3\text{InGaS}_6$ (2) и $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ (3) с выпрямляющим контактом

В качестве выпрямляющего контакта использовали пленки Pt толщиной 10–15 нм с однородной прозрачностью во всем диапазоне ближнего УФ-излучения. Омическим контактом служили слои окисла индия-олова (ИТО, смесь SnO_2 и In_2O_3). Контакты обоих видов осаждали на кристаллографические плоскости (0001) пластинок толщиной 10–20 нм методом термического вакуумного испарения. В случае детектора на основе соединения $\text{CdAl}_2\text{S}(\text{O})_2$ осаждались копланарные контакты.

На рис. 1 показано нормализованное спектральное распределение фотосигнала ПБШ на основе сульфидов 1, 2 и 3 ($T = 300\text{K}$).

Величина запрещенной зоны E_g соединений 1, 2 и 3 увеличивается в указанном порядке, а максимум спектрального распределения сигнала смещается в направлении коротких длин волн спектра. В этом случае можно изготовить ПБШ, спектр fotocувствительности которого охватывает весь диапазон ближнего УФ-излучения, а относительная чувствительность в видимой области спектра ($\lambda = 380\text{--}400\text{ нм}$) понижена. Максимальное напряжение холостого хода V_{OC} структуры составляет 400–600 мэВ, а коэффициент выпрямления – $10^2\text{--}10^4$. Значение V_{OC} наблюдается на спектре при 3,5; 3,7 и 3,2 эВ для ПБШ, изготовленного из соединений 1, 2 и 3 соответственно.

В фотоприемниках используются фильтры УФС–2 и ЖС–3 толщиной 0,1 см, чтобы ограничить спектральную чувствительность и исключить нежелательные полосы. На рис. 2 представлены типичные спектральные характеристики, а основные параметры детекторов приведены в таблице.

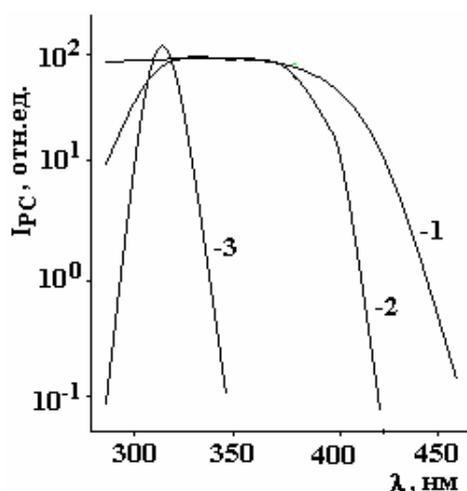


Рис. 2. Спектральные характеристики фотосигнала диодов $\text{Pt-Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$ и $\text{Pt-Zn}_3\text{Ga}(\text{Al})\text{InS}_6$ без фильтра (1), с фильтрами УФС-2 (2) с ЖС-3 (3)

Основные параметры детекторов

Токовая чувствительность, $\text{A}\cdot\text{см}^2/\text{Вт}$	$4\cdot 10^{-4}\text{--}3\cdot 10^{-3}$
Пределы линейности ЛАХ*, $\text{Вт}/\text{см}^2$	$10^{-4}\text{--}10^{-2}$
Сопротивление базы, Ом	$10^5\text{--}3\cdot 10^6$
Длительность фотосигнала, с	10^{-3}

*ЛАХ – люкс-амперная характеристика

Исследование стабильности фотодиодов под воздействием УФ-излучения высокой интенсивности ($\sim 10^2\text{ Вт}/\text{м}^2$) и длительности ($3,6\cdot 10^5\text{ с}$ и более) показало, что структуры с контактами из золота или платины не обнаруживают признаков деградации. Применение этих металлов предпочтительно, они обеспечивают достаточно продолжительную работу фотоприемника, при этом мало влияют на его стоимость, поскольку в одном устройстве используется только 2 мг Au или Pt. Фотоприемники предназначены для измерения абсолютных значений потоков УФ-излучения и работают в течение 4–5 лет. На их основе разработаны уфиметры и дозиметры для измерений в УФ-области. Высокая стабильность, простая система регистрации сигнала обеспечивают значительные преимущества этих приборов по сравнению с устройствами на основе других соединений [10].

Люкс-амперные характеристики ПБШ на основе слоистых кристаллов линейны в широком интервале интенсивностей УФ-излучения (до $10^{-2}\text{ Вт}/\text{см}^2$). Очевидно, что уфиметры, предназначенные для измерения меньших интенсивностей, будут иметь более длительный срок службы. Для увеличения срока службы использовался нейтральный однородный фильтр для ближней УФ-области, который ослабляет интенсивность примерно в $\times 10$, $\times 100$ раз. Фильтр представляет собой слой Ni со-

ответствующей толщины, осажденный на подложку из кварца методом термического вакуумного осаждения.

На рис. 3 представлены спектры фоторезисторов, разработанных на основе керамики CdAl_2O_4 [8] и монокристаллов CdAl_2S_4 [7]. Они перекрывают спектральную область 220–320 нм и обладают высокой чувствительностью при длинах волн около 250 нм. Диоды имеют высокую стабильность при работе в среде с высокой влажностью, сохраняя абсолютную чувствительность $\sim 10^{-5} \text{ А}\cdot\text{см}^2/\text{Вт}$.

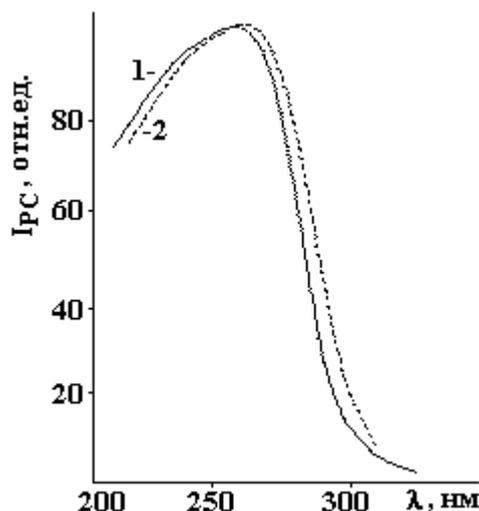


Рис. 3. Типичные спектры фотопроводимости керамики CdAl_2O_4 (1) и CdAl_2S_4 (2)

Сравнительный анализ параметров разработанных нами детекторов с приборами, описанными в цитированных статьях, показал, что им присущи более высокие характеристики при эксплуатации. Например, при одном фильтре УФ-2 перекрывается вся спектральная область 280–390 нм эритемного действия. Очень важно, что чувствительность устройства резко падает более чем на три порядка величины при длине волны 400 нм.



Рис. 4. Прибор с цифровым дисплеем для измерения интенсивности УФ-излучения 10^{-4} – $20 \text{ мВт}/\text{м}^2$. Спектральные области, нм: 280–400, 320–400, 320–360. Доза – 0 – $1,6\cdot 10^5 \text{ Дж}/\text{м}^2$. Рабочее напряжение – 220 В

Сочетание высоких значений фоточувствительности и стабильности является перспективным для применения многокомпонентных халькогенидных соединений в качестве детекторов рентгеновского излучения. Детекторы рентгеновского излучения были изготовлены экспериментально на основе соединений *a*, *b* и *c* с темновым сопротивлением 10^9 Ом и высокой чувствительностью в диапазоне энергий квантов 1–10 кэВ. Коэффициент усиления, измеренный в интервале энергий 2–7 кэВ, превосходит $10^4 \text{ эл}/\text{квант}$. Временное разрешение не превышает 10^{-9} с . Эти параметры позволяют использовать их для диагностики лазерной плазмы. Мы отмечаем, что на основе описанных детекторов при экспериментальных возможностях, которые имеются в Институте прикладной физики АНМ, были разработаны и изготовлены портативные уфиметры для республиканской детской больницы “Emilian Cořaga”, где прошли успешные испытания прибора. В заключение отметим, что на основе слоистых кристаллов $\text{Zn}_3\text{In}_2\text{S}_6$, $\text{Zn}_3\text{GaInS}_6$ и $\text{Zn}_3\text{AlInS}_6$ были разработаны, изготовлены и применены на практике

детекторы УФ-излучения высокой чувствительности, которые используются в медицине в портативных устройствах для измерения интенсивности и дозы излучения (практически во всей ближней области УФ-излучения).

Для этих фотоприемников с высокой стабильностью при облучении на основе вышеуказанных полупроводниковых соединений можно найти различное практическое применение, в том числе для регистрации рентгеновского излучения и плотности электронных потоков. Некоторые результаты исследования сенсоров УФ-радиации для биомедицинской инженерии были недавно представлены на конференции [12]. Это естественно, поскольку данная тематика актуальна. Об этом свидетельствует принятие новой концепции о материалах и детекторах УФ-излучения [13].

В качестве примера предлагаем фотографию прибора, изготовленного на основе разработанных диодов (рис. 4). Его основные достоинства – цифровая индикация, возможность измерять интенсивность и дозу УФ-излучения.

Заключение

На основе описанных детекторов с применением экспериментальных возможностей, которые имеются в Институте прикладной физики АНМ, были разработаны и изготовлены портативные УФ-метры для республиканской детской больницы “Emilian Coțaga”, где прошли успешные испытания прибора. При использовании слоистых кристаллов $Zn_3In_2S_6$, Zn_3GaInS_6 и Zn_3AlInS_6 были разработаны, изготовлены и применены на практике сенсоры УФ-излучения высокой чувствительности в медицине в портативных устройствах для измерения интенсивности и дозы излучения (практически по всей ближней области УФ-излучения).

Фотоприемники высокой стабильности при облучении применяют в медицине, биологии, фармации, экологии и сельском хозяйстве.

ЛИТЕРАТУРА

1. Jeru I., Bendelic E., Boiștean V., Aramă E. Particularități ale tratamentului medicamentos în cataracta senilă // Analele Științifice ale USMF. 2003. V. IV. P. 289–293.
2. Stănilă A. Cristalinul, Sibiu, 2001.
3. Malic A., Vygranenco Y., Shabashkevich B. et al. New applications of surface-barrier GaP photodiodes // Int. Semicond. Conf., Sinaia, Romania, 2001. V.1. P. 185–188.
4. Комащенко В.Н., Колежук К.В., Венгер Е.Ф. и др. Селективные и широкополосные ультрафиолетовые сенсоры // Письма в ЖТФ. 2002. Т. 28. № 19. С. 32–36.
5. Арама Е.Д., Грушко Н.С., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Электрические и фотоэлектрические характеристики диодов $Ni-ZnIn_2S_4$ // ДАН СССР. 1976. Т. 227. № 6. С. 1329–1383.
6. Арама Е.Д., Грушко Н.С., Житарь В.Ф., Радауцан С.И. Влияние базы на параметры диодов, изготовленных из высокоомного $ZnIn_2S_4$ // Письма в ЖТФ. 1997. Т. 2. Вып. 6. С. 254–258.
7. Молдовян Н.А. Выращивание и исследование фотопроводимости $ZnAl_2S_4$ и $CdAl_2S_4$ // Изв. АН РФ, сер. Неорганические материалы. 1993. Т. 27. № 9. С. 1969–1971.
8. Jitari V., Ababii I., Aramă E. Fotoreceptor pentru dispozitivul UV. RM, Brevet de invenție Nr. 2466 H01 L31/08, Publ. BOPI, N 9.
9. Zhitar V.F., Moldovyan N.A., Arama E.D., Radautsan S.I. Short-wavelength radiation detection on the layered sulphides // XV Annual Semiconductor conference. Sinaia, Romania, ICCE, 1992. P. 267–270.
10. Arama E., Ababii I., Zhitar V., Shemyakova T. UV Detectors based on $Zn_xIn_2S_{3+x}$ and related compounds // Int. Semiconductor Conf. Sinaia, Romania, 2003. V. 1. P. 147–150.
11. Radautsan S., Raylyan V., Tsiulyanu I., et al. Progr. Cryst. Growth and Charact. 1985. V. 10. P. 397–399.
12. Jitari V., Arama E. Detectori de radiație UV pentru ingineria biomedicală. Conferința fizicienilor din Moldova. Chișinău, 2005. P. 187–188.
13. Electronic Materials Conference. June 28–30, 2006. USA, Pennsylvania.

Поступила 14.06.06

Summary

The results of elaboration, construction and implementation of ultraviolet (UV) radiation detector with high sensibility are presented, which is used as portable device for measuring the intensity and dose. Photoreceivers possess high stability at radiation and are promising for multiple practical applications, including for the construction of x-ray detector and of transducer to register electrons flux density. The optimal parameters give the possibility to use the detectors in medicine, biology, ecology and agriculture.