Твердотельные детекторы на основе CCD и CID

Технический обзор

5100 ИСП-ОЭС



Введение

Многие из современных приборов ИСП-ОЭС ранее использовали в качестве детекторов традиционные фотоэлектронные умножители (ФЭУ; англ.: photomultiplier tube, PMT), а затем в процессе модернизации перешли на твердотельные приборы с переносом заряда, в том числе на приборы с зарядовой связью (англ.: charge-coupled device, CCD) и инжекцией заряда (англ.: charge injection device, CID). Роль детектора осталась прежней: преобразовывать световую энергию (фотоны) излучения аналита, которое образуется в плазме, в электрический сигнал, который можно измерить количественно. Эти типы твердотельных детекторов имеют множество преимуществ над PMT-детекторами. В их числе:

- повышенная универсальность благодаря более широкому выбору длин волн аналита по сравнению с приборами ИСП-ОЭС одновременного действия на основе PMT;
- одновременное измерение, позволяющее значительно сократить время анализа по сравнению с приборами ИСП-ОЭС последовательного сканирования;
- Эшеле-оптика меньшего размера, имеющая большую аналитическую стабильность, которая сочетается с двумерной компоновкой детектора.

Agilent Technologies

До середины 1990-х годов ИСП-ОЭС одновременного действия на основе PMT значительно превосходили системы последовательного действия по пробопотоку, однако уступали в универсальности, поскольку их было сложно адаптировать под постоянно меняющиеся требования лабораторий. Выбор длин волн был ограничен, и чаще всего еще до покупки прибора нужно было знать, на каких длинах волн будут проводиться анализы. Часто для измерения других длин волн аналита нужно было подключать дополнительные PMT-детекторы. Твердотельные детекторы, такие как CCD и CID, лишены многих недостатков, присущих системам одновременного действия на основе PMT. Современные системы ИСП характеризуются повышенной производительностью, необходимой лабораториям, а также имеют дополнительные преимущества: низкая стоимость приобретения и эксплуатации, большая универсальность и более мощное аппаратное и программное обеспечение.

Когда CCD-детекторы только начали разрабатывать для ИСП-ОЭС, сама технология CCD была дорогостоящей, а связанные с ней затраты на разработку — высокими. В то время также существовали технические ограничения в способе управления CCD, в частности связанные с электронной схемой считывания, которая была довольно медленной и громоздкой по современным меркам. В связи с этим некоторые из ранних CCD-детекторов для ИСП-ОЭС были сегментированными. Из-за затрат на разработку новой конструкции CCD-детекторов некоторые из этих сегментированных моделей до сих пор используются в системах ИСП-ОЭС. Конструктивные ограничения сегментированных CCD означают, что детекторы охватывают только выбранную часть диапазона длин волн — только выбранные «сегменты». Из-за медленной схемы считывания затрачивается дополнительное время при выборе большего числа длин волн или при измерении для одного образца нескольких длин волн различной интенсивности. Это приводит к тому, что для разных образцов времена измерения отличаются даже при использовании одной и той же методики.

После внедрения первых CCD- и CID-детекторов в системы ИСП-ОЭС велись многочисленные дискуссии о преимуществах того или иного устройства. CCD-детекторы известны своей высокой чувствительностью и низким уровнем шума, обеспечивающими низкие пределы обнаружения и превосходное соотношение «сигнал — шум». В свою очередь, CID-детекторы, как считается, обеспечивают лучшее управление детектором, включая неразрушающее считывание, при котором накопленный сигнал снимается с экспонированного пикселя, измеряется и затем возвращается на пиксель для дальнейшего накопления. Неразрушающее считывание предоставляет альтернативный способ улучшения соотношения «сигнал — шум» с учетом того, что обычно CID-детекторы имеют худшие характеристики по уровню шума.

Охлаждение детектора

Детекторы на основе приборов с переносом заряда часто охлаждаются до температуры ниже нуля, однако не всегда. Обычно для охлаждения используется охлаждающий элемент Пельтье. CCD и CID являются полупроводниковыми устройствами и характеризуются наличием шума от фонового сигнала — так называемого «темнового тока», когда детектор не подвергается воздействию какого-либо источника излучения. Охлаждение детектора значительно улучшает пределы обнаружения, снижая темновой ток.

Не во всех ИСП-ОЭС одновременного действия организовано охлаждение детектора, и часто это связано с ограничениями оптических схем, отличных от Эшеле-оптики. В одной конструкции для охвата необходимого диапазона длин волн используется до 32 детекторов, и стоимость охлаждения каждого из них делает такое решение нерентабельным. Вследствие этого ухудшаются пределы обнаружения. Вот почему часто применяют Эшеле-оптику — она сочетается с двумерной матрицей твердотельных детекторов, и обычно для охвата необходимого диапазона длин волн требуется только один детектор.

Хотя с помощью одного матричного детектора возможно охватить весь спектральный диапазон, многие производители систем ИСП-ОЭС для охвата нужного диапазона длин волн идут на компромисс и встраивают несколько CCD/CID-детекторов или используют схему с несколькими входными щелями и CID-детектором (такая схема требует последовательного считывания).

В современных системах ИСП CCD- и CID-детекторы охлаждаются до температуры в диапазоне от +15 до –70 °C. Как уже упоминалось, детекторы, работающие при более высоких температурах, склонны производить больший сигнал темнового тока, что отрицательно влияет на пределы обнаружения. Зависимость темнового тока от температуры нелинейна, и существует температура, ниже которой охлаждать детектор не имеет смысла, поскольку это не дает заметных преимуществ. Следует также учитывать дополнительную стоимость дальнейшего охлаждения и возрастающий риск образования конденсата. Чрезмерно низкие температуры (ниже –45 °C) снижают точку росы вблизи детектора до

опасного уровня, подвергая детектор риску, связанному с образованием конденсата на его поверхности. Это может оказать пагубное влияние на работу детектора. В этом случае необходима дорогостоящая система фильтрации газа, чтобы удалять влагу из потока аргона, проходящего через детектор. В качестве альтернативы можно использовать детекторы, загерметизированные в среде инертного газа. Это исключает необходимость продувки детектора газом и, соответственно, использования системы фильтрации газа.

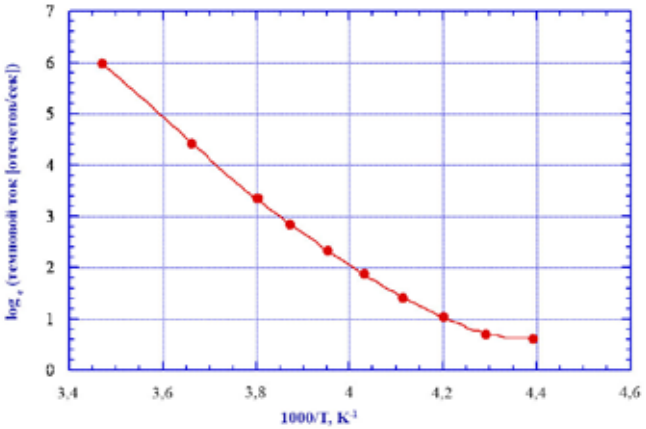


Рис. 1. Зависимость величины темнового тока от температуры CCD-детектора Agilent VistaChip II. Во время работы при температуре –40 °C (значение 4,3 по оси X) величина темнового тока приблизительно составляет 7 электронов на пиксель в секунду (значение 0,7 по оси Y). Для сравнения, CID-детектору для достижения такого же уровня темнового тока требуется охлаждение до –45 °C.

Эффективность измерений в дальней УФ-области

Нижняя часть диапазона длин волн, измеряемого с помощью ИСП-ОЭС, часто простирается до дальней УФ-области, обычно вплоть до ~167 нм. Слой диоксида кремния, который используется для изоляции фоточувствительных пикселей детектора, может поглощать излучение аналита в диапазоне 167–200 нм, тем самым снижая чувствительность на длинах волн таких важных аналитов, как алюминий, сера, фосфор, мышьяк и селен. Для увеличения квантового выхода в УФ-диапазоне на поверхность CID-детектора наносится флуоресцентное покрытие. Когда входящий фотон из дальней УФ-области сталкивается с покрытием, испускается вторичный фотон с более высокой длиной волны, позволяющей ему пройти сквозь слой диоксида кремния. Флуоресцентное покрытие со временем ухудшается и требует периодической замены.

В случае CCD-детекторов, используемых в ИСП-ОЭС, практика нанесения флуоресцентного покрытия в основном не используется. Вместо этого эффективность пропускания в дальней УФ-области повышается за счет модернизированной конструкции, не требующей постоянного обслуживания. Такая модернизация включает следующие пункты:

- уменьшение толщины внешнего слоя диоксида кремния с помощью химических средств;
- допирование диоксида кремния;
- обратная подсветка CCD-детектора, при которой свет не попадает на элементы электронной схемы, что увеличивает активную площадь детектора;
- расположение управляющей электронной схемы вне пикселей.

Характеристики CID-детекторов

Современные CID-детекторы обеспечивают интегрирование сигнала с произвольным доступом и неразрушающее считывание, что позволяет проводить считывание пикселей с разной скоростью, не разрушая накапливаемый электрический заряд (сигнал). Интегрирование сигнала с произвольным доступом обеспечивает автоматическую настройку времени интегрирования с учетом интенсивности входящего сигнала на длине волны аналита (или в интересующем диапазоне). После считывания пикселя полученный сигнал обрабатывается и измеряется, если он имеет достаточную величину над уровнем фонового шума. В противном случае для накопления сигнала дается дополнительное время, чтобы еще до его обработки улучшить соотношение «сигнал — шум». Как правило, если число пикселей превышает 260 000, то считывание проводится только в интересующих диапазонах. В противном случае время, требуемое для повторяющегося интегрирования сигнала отбольшого числа пикселей, становится слишком длительным, что значительно замедляет анализ и повышает риск насыщения пикселей. Это означает, что измерение при дополнительных длинах волн также увеличивает время считывания, а значит увеличивается время, затрачиваемое на измерение каждого образца, при использовании методик с бо́льшим числом длин волн.

CCD-детектор VistaChip II Agilent 5100

В то время как компоновка пикселей в большинстве CCD- и CID-детекторов, используемых в системах ИСП-ОЭС, реализована в виде пиксельной матрицы большой площади, в ИСП-ОЭС Agilent 5100 используется запатентованный CCD-детектор специальной конструкции под названием VistaChip II (рис. 2). Он объединяет в себе превосходные показатели по уровню шума и чувствительности, присущие CCD, и способ управления пикселями, характерный для CID. Детектор VistaChip II применяет технологию растрирования изображения (I-MAP) и охватывает весь спектральный диапазон (167–785 нм) с помощью всего лишь 70 000 светочувствительных пикселей, расположенных на 70 диагональных линейных матрицах (DLA), при этом работает каждый пиксель. Между линейными матрицами расположена высокоскоростная управляющая электроника, которая обеспечивает полный контроль пикселей, а также возможность адаптивного интегрирования и защиты каждого пикселя от блюминга (засветки).



Рис. 2. Запатентованный CCD-детектор специальной конструкции. Благодаря уникальным технологиям I-MAP и AIT он охватывает весь спектральный диапазон (167–785 нм) и не имеет себе равных по скорости и универсальности.

Полностью герметичные газонаполненные CCD-детекторы Agilent защищены от попадания влаги, углеводородов и микрочастиц. Они не требуют дополнительной продувки газом, предварительной подготовки и обслуживания. Детектор VistaChip II устанавливается на трехступенчатый элемент Пельтье для точного охлаждения до –40 °C (на 5 °C ниже, чем VistaChip II предыдущего поколения в ИСП-ОЭС Agilent серии 700), что максимально снижает шум, вызванный темновым током.

Технология адаптивного интегрирования

Технология адаптивного интегрирования (AIT) позволяет в режиме реального времени считывать пиксели и одновременно интегрировать все длины волн аналита, независимо от интенсивности входящего сигнала. Время интегрирования одновременно настраивается для каждой длины волны таким образом, чтобы достичь оптимального соотношения «сигнал — шум». Благодаря действительно одновременному действию детектора VistChip II и технологии AIT анализ не замедляется при добавлении в методику дополнительных длин волн.

Адаптивное интегрирование также прекрасно подходит для задач идентификации, включающих использование хроматографии и лазерной абляции, поскольку позволяет одновременно для всех элементов получать сигналы с временным разрешением.

Обладая частотой обработки пикселей 1 МГц, Vista Chip II задает новые стандарты скорости для детекторов в приборах ИСП-ОЭС. Двусторонняя электронная схема позволяет считывать сигналы с обеих сторон детектора (рис. 3а и 3б), благодаря чему ИСП-ОЭС от Agilent значительно превосходит конкурирующие системы по скорости считывания. Это повышает верхнюю границу динамического диапазона детектора по сравнению с другими CCD- и CID-детекторами, снижая вероятность насыщения пикселей и зашкаливания сигналов. Детектор Vista Chip II может активно подстраиваться, выбирая время интегрирования в пределах от 1 микросекунды до 100 секунд, что обеспечивает динамический диапазон, охватывающий 8 порядков.

В маловероятном случае насыщения пикселя сигналом высокой интенсивности VistaChip II защищает каждый пиксель от блюминга (засветки), позволяя измерять слабые сигналы в присутствии зашкаливающих сигналов.

Защита от блюминга (засветки)

Засветка пикселей происходит, если заряд от переэкспонированных или насыщенных пикселей стекает на соседние пиксели или в электронную схему, нарушая целостность данных в затронутой области. Менее современные детекторы на основе приборов с переносом заряда более подвержены засветке. Хотя некоторые CCD-детекторы обеспечивают защиту от засветки между сегментами пикселей, они не обязательно защищают каждый отдельный пиксель сегмента. CCD-детектор Agilent VistaChip II, напротив, защищает от засветки все пиксели, направляя избыточный заряд в специальный электронный дренаж.

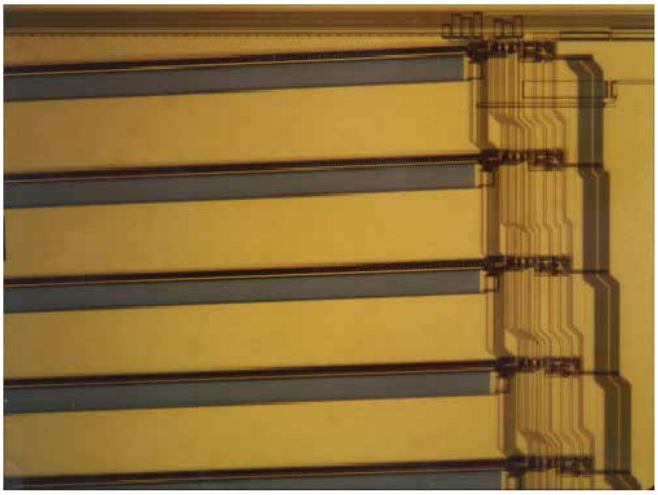


Рис. 3а. Увеличенное изображение пяти линейных матриц, включающих фоточувствительные пиксели и связанную с ними электронную считывающую схему, на CCD-детекторе VistaChip II

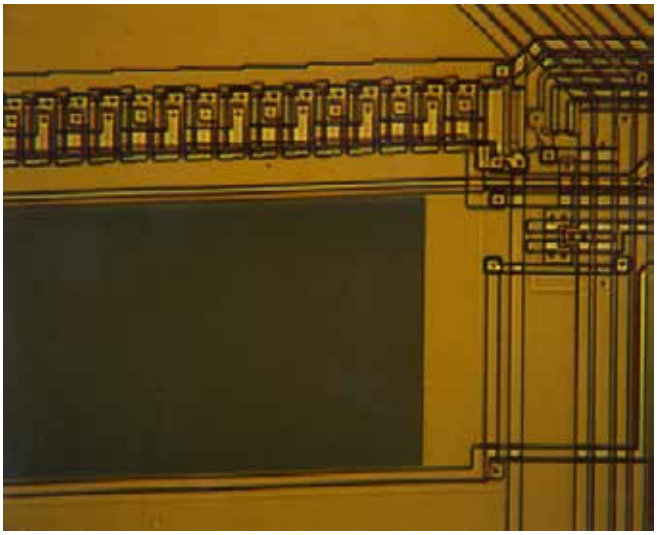


Рис. 3б. Дополнительно увеличенное изображение управляющей электронной схемы, расположенной над каждым пикселем, которая обеспечивает возможность адаптивного интегрирования. Также под каждой пиксельной матрицей видна специальная электронная схема (электронный дренаж), которая защищает пиксели от засветки.

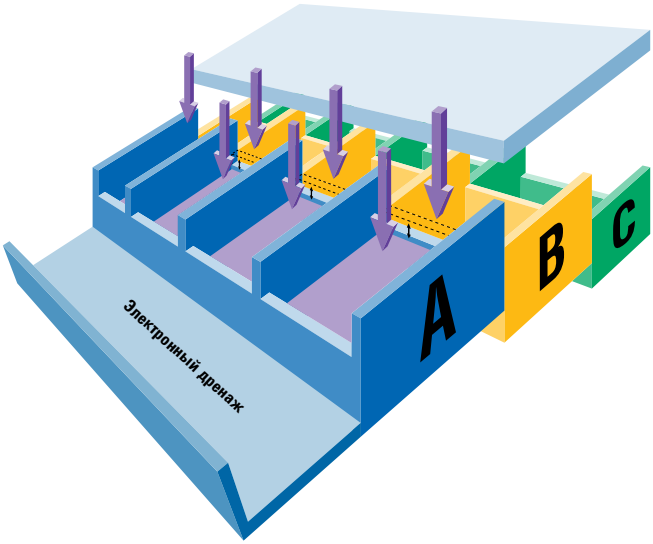


Рис. 4. Схема одной матрицы DLA на CCD-детекторе VistaChip II, изображающая потенциальные барьеры между пикселями, а также электронный дренаж, защищающий пиксели от засветки.

Выводы

Детектор Agilent VistaChip II второго поколения объединяет в себе ключевые преимущества двух технологий: он демонстрирует непревзойденные аналитические характеристики CCD-детекторов и в то же время обеспечивает свойственные CID-детекторам эффективное адаптивное интегрирование и защиту от блюминга (засветки). Полностью герметичный детектор VistaChip II не требует продувки газом и предварительной подготовки к работе.

ИСП-ОЭС Agilent 5100, сердцем которого является детектор VistaChip II, может измерить весь спектральный диапазон за один раз, используя только один детектор и одну входную щель. Благодаря вертикальному расположению надежной горелки во всех конфигурациях прибора, в том числе с синхронизированным вертикальным двойным обзором (SVDV), вертикальным двойным обзором (VDV) и специализированным радиальным обзором (RV), ИСП-ОЭС Agilent 5100 характеризуется превосходной надежностью, точностью и производительностью и является лидером среди приборов ИСП-ОЭС, обеспечивая самый высокий пробопоток и самый низкий расход газа на один образец.

www.agilent.com/chem

Компания Agilent не несет ответственности за возможные ошибки в настоящем документе, а также за убытки, связанные или являющиеся следствием получения настоящего документа, ознакомления с ним и его использования.

Информация, описания и технические характеристики в настоящем документе могут быть изменены без предупреждения.

© Agilent Technologies, Inc., 2014
Опубликовано 1 июля 2014 г.
Номер публикации: 5991-4842RU



Agilent Technologies