ОЦЕНКА ОПТИМАЛЬНЫХ ПАРАМЕТРОВ МНОГОЭЛЕМЕНТНЫХ ТВЕРДОТЕЛЬНЫХ ДЕТЕКТОРОВ ДЛЯ СЦИНТИЛЛЯЦИОННОГО АТОМНО-ЭМИССИОННОГО СПЕКТРАЛЬНОГО АНАЛИЗА

С.А. Бабин^{1, 2}, В.А. Лабусов^{1, 2, 3}

¹Институт автоматики и электрометрии СО РАН

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Колтюга, д. 1

²ООО «ВМК-Оптоэлектроника»

Российская Федерация, 630090, г. Новосибирск, проспект Академика Колтюга, д. 1

³Новосибирский государственный технический университет

Российская Федерация, 630092, г. Новосибирск, пр. К. Маркса, 20

labusov@vmk.ru

Поступила в редакцию 14 октября 2013 г.
после исправления – 30 ноября 2013 г.

Введение. В настоящее время для экспрессного определения содержания микропримесей в порошковых геологических пробах расширяется использование метода сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭС) с применением многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) для регистрации последовательностей спектров. Целью статьи является оценка оптимального времени экспозиции, при котором достигается наибольшее отношение сигнал-шум (ОСШ) зарегистрированных вспышек спектральных линий и, соответственно, наименьшие пределы обнаружения элементов, а также оценка влияния параметров ТДИ на данное отношение.

Вывод формулы ОСШ. Изменение интенсивности спектральной линии во времени представлено в виде гауссовой функции с параметрами: продолжительность вспышки и количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой. Получена зависимость ОСШ от интенсивности и продолжительности вспышки, интенсивности спектрального фона, времени экспозиции, шума чтения, площади и темнового тока фотоячейки ТДИ для двух случаев: максимум вспышки приходится на начало и середину времени экспозиции.

Анализ влияния времени экспозиции и параметров ТДИ на ОСШ. Анализ проведен на примере трёх ТДИ: линеек фотодиодов БЛПП-369М1 и БЛПП-4000 производства компании «ВМК-Оптоэлектроника», а также ПЗС линейки TCD1304DG производства Toshiba. Используются экспериментально полученные значения параметров вспышки линии золота длительно-стью 1 мс на установке для анализа порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток».

Заключение. Показано, что оптимальное время экспозиции для получения максимальных значений ОСШ при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс составляет 0.8 мс для БЛПП-4000, 1.1 мс – БЛПП-369М1 и 1.2 мс – TCD1304DG. Ожидаемое снижение пределов обнаружения элементов при использовании линейки TCD1304DG в сцинтилляционном анализе относительно интегрального составляет 30 раз, БЛПП-369М1 – 50 раз, а БЛПП-4000 – 110 раз. Для получения наиболее низких пределов обнаружения методом САЭС собственные шумы (шумы чтения и темнового тока) ТДИ должны быть меньше дробового шума спектрального фона, время экспозиции – равно оптимальному, высота фотоячейки – равна высоте спектральной линии.

Ключевые слова: спектрометрия с временным разрешением, атомно-эмиссионный спектральный анализ, сцинтилляция, твердотельные детекторы излучения, оптимальное время экспозиции.

Бабин Сергей Александрович – аспирант Института автоматики и электрометрии СО РАН.
Область научных интересов: цифровая электроника, спектральное приборостроение.
Автор 2 научных публикаций.

Лабусов Владимир Александрович – доктор технических наук, заведующий лабораторией «Оптические информационные системы» Института автоматики и электрометрии СО РАН, заведующий кафедрой «Оптические информационные технологии» НГТУ.
Область научных интересов: оптоэлектроника, спектроскопия, спектральное приборостроение.

Автор более 100 научных публикаций.

Введение

В настоящее время для экспрессного и высокочувствительного определения содержания микропримесей в порошковых геологических пробах расширяется использование способа сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа (САЭС) [1-4]. Возрождение интереса к этому способу, основы которого были разработаны более 40 лет назад [5-7], связано с развитием систем регистрации спектров на основе многоэлементных твердотельных детекторов излучения (ТДИ) и прогрессом в компьютерной технике. Достоинствами способа являются существенное снижение пределов обнаружения элементов в порошковых пробах в сравнении с классическим способом атомно-эмиссионного спектрального анализа, использующим интегральную регистрацию интенсивности спектральных линий, а также возможность получения дополнительной информации о пробе, например, о размере и элементном составе её частиц.

В ранних установках, реализующих способ САЭС, использовали системы регистрации спектров на основе фотоэлектронных умножителей (ФЭУ) [5-7], каждый из которых непрерывно во времени преобразовывал интенсивность регистрируемой спектральной линии в соответствующий электрический сигнал. Отличие систем регистрации спектров на основе ТДИ состоит в накоплении фотогенерированного заряда в течение времени экспозиции с последующим его считыванием. Среди специалистов существуют разные мнения о том, какое время экспозиции является оптимальным для получения низких пределов обнаружения элементов. Так, например, в работе [4] рекомендуется использовать значение времени экспозиции 100 мс, а в работе [2] – 1 мс.

Пределы обнаружения элементов определяются отношением сигнал-шум (ОСШ), где сигналом является выходной сигнал ТДИ от вспышки (сцинтилляции) спектральной линии, а шум – среднеквадратическое отклонение сигнала в её отсутствии. Для снижения пределов обнаружения нужно повышать ОСШ путём увеличения сигнала от вспышки и снижения шума. Очевидно, что сигнал максимальной амплитуды получится в случае совпадения начала экспозиции с началом вспышки при времени экспозиции равном длительности вспышки. Однако при проведении реальных измерений вспышки возникают в произвольные моменты времени и добиться их синхронизации с началом экспозиции невозможно. С другой стороны, изменение времени экспозиции влияет не только на амплитуду сигнала, но и на уровень шума, поэтому оптимальное время экспозиции может отличаться от продолжительности вспышки.

Помимо времени экспозиции на ОСШ регистрируемого сигнала от вспышек влияет уровень спектрального фона, а также параметры ТДИ: раз-

меры и квантовая эффективность фотоячеек, их темновой ток, шум считывания. Для создания регистрирующих систем для САЭС, обеспечивающих наиболее низкие пределы обнаружения, необходимо определить, какие из параметров ТДИ оказывают на ОСШ регистрируемого сигнала наибольшее влияние, и, исходя из этого, выбрать ТДИ.

Цель настоящей работы – определение степени влияния параметров твердотельных детекторов излучения и вспышки на отношение сигнал-шум регистрируемого сигнала, оценка оптимального времени экспозиции, соответствующего наиболее низким пределам обнаружения элементов для сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа; сравнение пределов обнаружения сцинтилляционного и интегрального способов анализа для ряда детекторов.

Вывод формулы ОСШ

Рассмотрим следующую модель регистрации вспышки спектральной линии определяемого элемента с длиной волны λ фотоячейкой ТДИ. Пусть центр спектральной линии совпадает с центром фотоячейки и освещённость E на её поверхности равномерна. Она имеет размерность [фотон/с·м²]. В этом случае фототок

$$i_{ph}(t) = k(\lambda)E(t, \lambda)S, \quad (1)$$

где S – площадь фоточувствительной области фотоячейки, $k(\lambda)$ – её квантовая эффективность, равная отношению количества зарегистрированных фотоэлектронов (e^-) к количеству падающих на фотоячейку фотонов. Как известно, значения квантовой эффективности разных типов ТДИ, применяемых в атомно-эмиссионном спектральном анализе, отличаются и лежат в пределах 0.1-0.8 [8].

В отсутствии излучения из-за самопроизвольной термогенерации электрон-дырочных пар в фотоячейке образуется ток i_d , называемый темновым током. Уровень темнового тока зависит от температуры, от площади фотоячейки и от других её параметров.

Излучение, падающее на рассматриваемую фотоячейку, содержит спектральный фон и редкие вспышки линии определяемого элемента. Тогда суммарный ток фотоячейки

$$i = i_{ph} + i_d = i_{sc} + i_{bk} + i_d, \quad (2)$$

где i_{sc} – фототок, соответствующий вспышке спектральной линии, i_{bk} – фототок, соответствующий спектральному фону.

Большинство современных ТДИ являются приборами, интегрирующими ток фотоячейки за время экспозиции τ , причём начало и окончание экспозиции для всех фотоячеек совпадают. В этом случае количество накопленных за время экспозиции электронов в рассматриваемой фотоячейке составляет

$$n = \int_0^{\tau} i_{sc}(t)dt + i_{bk}\tau + i_d\tau = n_{sc} + n_{bk} + n_d \quad (3)$$

Здесь использован тот факт, что темновой ток в течение времени экспозиции можно считать постоянным, т.к. изменение температуры за время экспозиции не существенно, а также предположение о постоянстве спектрального фона.

Считывание выходных сигналов фотоячеек ТДИ происходит последовательно в цифровом виде. Для современных ТДИ преобразование количества накопленных электронов в выходной сигнал достаточно линейно (нелинейность менее 1 %), поэтому, для удобства, этот сигнал можно представить в количестве накопленных электронов. Заметим, что значения выходного сигнала ТДИ в относительных единицах (отсчетах АЦП или процентах) всегда можно перевести в количество накопленных за время экспозиции фотоэлектронов. Коэффициент перевода равен полной зарядовой емкости фотоячейки в электронах деленный на максимальный выходной сигнал в относительных единицах, например, в отчетах АЦП.

Шум выходного сигнала состоит из дробового шума, который связан с дискретностью генерации и регистрации электронов, и шума чтения, значение которого определяется шумом электронной схемы считывания и аналого-цифрового преобразования (АЦП) выходного сигнала ТДИ [9]. Дробовой шум подчиняется распределению Пуассона, поэтому его среднее квадратичное отклонение (СКО) σ_{sh} равно квадратному корню из количества накопленных фотоячейкой электронов за время экспозиции. Шум чтения имеет нормальное распределение, СКО шума чтения σ_{rd} не зависит от времени экспозиции. Шум выходного сигнала подчиняется следующему уравнению

$$\sigma^2(n) = \sigma_{sh}^2(n) + \sigma_{rd}^2 = n + \sigma_{rd}^2 \quad (4)$$

Для выделения сигнала, соответствующего вспышке, необходимо произвести два типа измерений. Первое, не содержащее вспышки (холостая проба):

$$n_0 = n_{bk} + n_d, \quad (5)$$

и второе, содержащее вспышку:

$$n_1 = n_{sc} + n_{bk} + n_d. \quad (6)$$

Количество электронов n_L , накопленных за время экспозиции непосредственно от вспышки спектральной линии определяемого элемента, определяется как разность сигнала, содержащего вспышку, и усредненного по большому числу измерений сигнала в отсутствии вспышки:

$$n_L = n_1 - \bar{n}_0 \approx n_{sc}. \quad (7)$$

ОСШ (Signal-to-Noise Ratio – SNR) вспышки спектральной линии составляет

$$SNR = \frac{n_L}{\sigma(n_0)} \approx \frac{n_{sc}}{\sqrt{(i_{bk} + i_d)\tau + \sigma_{rd}^2}}. \quad (8)$$

Критерием обнаружения вспышки спектральной линии будем считать $SNR \geq 3$.

Опыт показывает, что продолжительность вспышек спектральных линий лежит в диапазоне 1-40 мс [1-3]. Единого оптимального времени экспозиции для такого диапазона не существует. Однако продолжительные вспышки, как правило, имеют большую интенсивность, чем короткие. Поэтому, если система регистрации будет оптимизирована для регистрации коротких вспышек, то продолжительные заведомо будут зарегистрированы.

В общем случае изменение интенсивности спектральной линии во времени, соответствующее вспышке, имеет вид быстро нарастающей и плавно затухающей функции. Однако при регистрации слабых вспышек над шумом видна только их вершина. В результате форма зарегистрированного сигнала от таких вспышек имеет вид, близкий к симметричному. В подтверждение на рис. 1 приведена экспериментально полученная зависимость интенсивности спектральной линии золота от времени, содержащая несколько слабых вспышек. В рамках модели будем считать, что изменение фототока, соответствующего вспышке спектральной линии для фотоячейки, центр которой совпадает с

Рис. 1. Зависимость количества накопленных за время экспозиции 0.5 мс фотоячейкой электронов от времени при освещении её спектральной линией золота с длиной волны 267.595 нм. Пунктиром показан диапазон изменения сигнала спектрального фона $\bar{n}_0 \pm 3\sigma(n_0)$

центром спектральной линии, имеет форму функции Гаусса

$$i_{sc}(t) = \frac{2n_{sc}^{tot}}{t_{HM}} \sqrt{\frac{Ln 2}{\pi}} e^{-\frac{4t^2 Ln 2}{t_{HM}^2}}, \quad (9)$$

где t_{HM} – ширина функции (9) на полувысоте (продолжительность вспышки), n_{sc}^{tot} – общее количество фотоэлектронов, порожденных вспышкой в фотоячейке

$$n_{sc}^{tot} = \int_{-\infty}^{\infty} i_{sc}(t) dt. \quad (10)$$

Выходной сигнал фотоячейки является интегралом фототока за время экспозиции τ . Этот интеграл можно представить в виде свертки функции фототока (10) с импульсным откликом интегрирующей системы $h(t)$

$$n^{conv}(t_0) = \int_{-\infty}^{\infty} i_{sc}(t) h(t_0 - t) dt, \quad (11)$$

при этом импульсный отклик имеет форму прямоугольника единичной высоты с шириной τ

$$h(t) = \begin{cases} 1, & t \in [-\tau/2; \tau/2] \\ 0, & t \in [-\infty; -\tau/2] \cup [\tau/2; \infty] \end{cases}. \quad (12)$$

Количество зарегистрированных фотоэлектронов от вспышки n_{sc} за время экспозиции τ будет варьироваться в зависимости от сдвига фаз между началом времени экспозиции и максимумом интенсивности спектральной линии. Наибольшие значения n_{sc} достигаются, когда максимум интенсивности спектральной линии приходится на середину времени экспозиции (рис. 2, а), то есть при нулевом сдвиге фазы

$$n_{sc,max} = n^{conv}(0) = \int_{-\tau/2}^{\tau/2} i_{sc}(t) dt. \quad (13)$$

Наименьшие значения n_{sc} достигаются, когда максимум интенсивности спектральной линии приходится на начало или конец времени экспозиции (рис. 2, б), то есть при сдвиге фазы, равном половине времени экспозиции

$$n_{sc,min} = n^{conv}(\tau/2) = \int_0^{\tau} i_{sc}(t) dt. \quad (14)$$

При временах экспозиции много меньших продолжительности вспышки значения $n_{sc,max}$ и $n_{sc,min}$ стремятся друг к другу. При временах экспозиции много больших продолжительности вспышек значение $n_{sc,max}$ будет в два раза превышать значение $n_{sc,min}$. Существующее оборудование, применяемое в САЭС, не позволяет синхронизировать время экспозиции и вспышки линии. Регистрируемые значения n_{sc} для одинаковых вспышек лежат в пределах от $n_{sc,min}$ до $n_{sc,max}$. Рассчитанное значение ОСШ, соответствующее двум граничным значениям сигнала от вспышки $n_{sc,min}$ и $n_{sc,max}$, будет также лежать в диапазоне от SNR_{min} до SNR_{max} :

$$SNR_{min} = \frac{n_{sc}^{tot} / 2 \cdot \text{Erf}\left(2\tau / t_{HM} \sqrt{Ln 2}\right)}{\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}} \quad \text{и} \quad (15)$$

$$SNR_{max} = \frac{n_{sc}^{tot} \text{Erf}\left(\tau / t_{HM} \sqrt{Ln 2}\right)}{\sqrt{\tau(i_{bk} + i_d) + \sigma_{rd}^2}}, \quad (16)$$

где

$$\text{Erf}(x) = \frac{2}{\sqrt{\pi}} \int_0^x e^{-t^2} dt. \quad (17)$$

Анализ влияния времени экспозиции и параметров ТДИ на ОСШ

Используя выражения (15) и (16) рассмотрим, как влияют время экспозиции и параметры ТДИ на ОСШ при регистрации отдельной вспышки спектральной линии методом САЭС на примере двух линеек ТДИ, использующихся в атомно-эмиссионном спектральном анализе: базовой линейки фотодиодов анализаторов МАЭС – БЛПП-369М1 [10] и ПЗС линейки TCD1304DG производства Toshiba, а также новой линейки фотодиодов БЛПП-4000, проектируемой компанией «ВМК-Оптоэлектроника». Используемые для расчёта значений ОСШ параметры линеек ТДИ приведены в табл. 1.

Параметры вспышки были взяты из экспериментально зарегистрированных на спектрометре «СТЭ-1» сцинтилляционным способом последовательностей спектров природной порошковой пробы (рис. 1), полученных при введении порошков в плазму электродуговой установки для анали-

Рис. 2. Зависимости фототока фотоячейки (точки) и её выходного сигнала при времени экспозиции 1 мс (прямоугольники) от времени: а – максимум фототока близок к центру времени экспозиции, б – максимум фототока близок к концу или началу времени экспозиции

Таблица 1

Параметры линеек многоэлементных твердотельных детекторов

Линейка	БЛПП-369М1	БЛПП-4000	Toshiba TCD1304AP
h , мкм	1000	1000	200
d , мкм	12.5	7.6	8
$k(267.595 \text{ нм})$	0.5	0.5	0.5
i_d , $e^-/\text{мс}$	200	120	10
σ_{rd} , e^-	120	30	60

за порошковых проб методом просыпки-вдувания «Поток» [11]. Режим работы установки: переменный ток 20 А, частота 100 Гц, графитовые электроды, скорость подачи 10 мг/с. К параметрам вспышки относятся ширина вспышки на полувысоте (t_{HM}), общее количество фотонов, пришедшее на единицу площади фоточувствительной зоны фотоячейки от вспышки (N_{sc}^{tot}), и освещенность фотоячейки спектральным фоном (E_{bk}). Значение фототока, соответствующее спектральному фону, рассчитывается из освещенности фотоячейки спектральным фоном согласно (1). Значение фототока, соответствующее вспышке спектральной линии, определяется из (9), используя тот факт, что $n_{sc}^{tot} = Sk(\lambda) N_{sc}^{tot}$. Далее в расчетах используются параметры одной из зарегистрированных вспышек золота Au 267.595, показанной на 65-й миллисекунде на рис. 1: $t_{HM} = 1 \text{ мс}$, и $N_{sc}^{tot} = 0,6 \text{ фотон} \cdot \text{мкм}^2$ и $E_{bk} = 0,3 \text{ фотон} \cdot \text{мкм}^2 \cdot \text{мс}^{-1}$. Отметим, что продолжительность вспышки, равная единицам миллисекунд, является характерной для используемого в САЭС оборудования подачи и возбуждения пробы [7].

Для линейки БЛПП-369М1 рассчитаны зависимости ОСШ от времени экспозиции для вспышек, центр которых попал на середину времени экспозиции, соответствующие верхней границе ОСШ (рис. 3, а), и на начало времени экспозиции, соответствующие нижней границе ОСШ (рис. 3, б). В случае произвольного расположения вспышки относительно начала времени экспозиции значения ОСШ лежат между нижней и верхней границами, что соответствует закрашенной области рис. 3. Зависимости имеют схожую форму с явным максимумом и могут быть описаны двумя асимптотами (рис. 3, в и г). Левая асимптота (рис. 3, в) соответствует регистрации сигнала постоянной интенсивности. Такая

Рис. 3. Зависимость отношения сигнала к шуму SNR от времени экспозиции τ при регистрации вспышки линейкой фотодиодов БЛПП-369М1, центр которой: а – совпадает с серединой времени экспозиции, б – с началом экспозиции, в – левая асимптота, г – правая асимптота

ситуация характерна для интегрального анализа, когда спектральная линия регистрируется в течение всего времени анализа. В этом случае амплитуда сигнала пропорциональна времени экспозиции, а шум при малых временах экспозиции в основном определяется шумом чтения, поэтому ОСШ зависит от времени экспозиции линейно. При больших временах экспозиции основной вклад в шум вносит дробовой шум фотоэлектронов спектрального фона, который пропорционален квадратному корню из времени экспозиции, поэтому эта асимптота (рис. 3, в) имеет вид функции квадратного корня.

Правая асимптота (рис. 3, г) соответствует регистрации отдельной вспышки, которая произошла в течение скантингационного анализа. При этом за значение сигнала в данном случае принимается постоянная величина – общее количество электронов от вспышки. В результате ОСШ для правой асимптоты при больших временах экспозиции, когда вклад шума чтения в общий шум становится незначительным, убывает обратно пропорционально квадратному корню из времени экспозиции. При малых временах экспозиции ОСШ правой асимптоты выходит на «полку», равную отношению полной интенсивности вспышки в электронах к шуму чтения.

Максимумы в зависимостях ОСШ от времени экспозиции (15), (16) (рис. 3, а и б) обусловлены тем, что при регистрации на временах экспозиции меньших продолжительности вспышки, снижение времени экспозиции ведет к тому, что амплитуда сигнала убывает быстрее, чем убывает уровень шума, и, следовательно, ведет к снижению ОСШ (рис. 4, а). При регистрации на временах экспозиции

Рис. 4. Зависимости выходного сигнала n_1 от времени t при времени экспозиции, мс: а – 0.25; б – 1; в – 10. Регистрируемая вспышка продолжительностью 1 мс одинакова. Пунктиром показан диапазон изменения сигнала спектрального фона $\bar{n}_0 \pm 3\sigma(n_0)$

ции, превышающих продолжительность вспышки, увеличение времени экспозиции ведет к тому, что амплитуда сигнала остается постоянной, а уровень шума увеличивается, следовательно, ОСШ уменьшается (рис. 4, в). ОСШ достигает максимальных значений при временах экспозиции приблизительно на равных продолжительности вспышки (рис. 4, б).

По мере снижения интенсивности вспышки графики зависимости ОСШ от времени экспозиции будут смещаться вниз. Первым за значения порога обнаружения (ОСШ меньше трех) выйдет нижняя граница ОСШ (рис. 3, б). При дальнейшем снижении вспышка будет регистрироваться не при всех её положениях относительно времени экспозиции. Поэтому целесообразно для оценки пределов обнаружения использовать нижнюю границу ОСШ; везде далее под ОСШ понимается величина, рассчитанная по формуле (15). Оптимальным временем экспозиции будем считать такое время экспозиции, при котором нижняя граница ОСШ достигает наибольшего значения, то есть максимум функции (15) по времени экспозиции.

Помимо времени экспозиции на значения ОСШ влияет интенсивность спектрального фона, уровень темнового тока и шум чтения линейки, а также квантовая эффективность и площадь фотоячейки.

Фототок спектрального фона i_{bk} обусловлен типом источника возбуждения спектра, качеством настройки оптической схемы спектрометра, матричным составом исследуемой пробы и длиной волны определяемого элемента. Для ряда проб

с разным типом золотосодержащих матриц уровень освещенности спектрального фона менялся в три раза. Диапазон, в котором лежат его значения, был оценен как $0.3-0.9$ фотон·мкм²·мс⁻¹. При таком уровне освещенности для рассматриваемых линеек значения фототока спектрального фона на порядок превосходят значения темнового тока, поэтому величиной темнового тока в выражении (15) можно пренебречь.

Влияние освещенности спектрального фона и шума на ОСШ определяется тем, какой вклад в общий шум дают дробовой шум спектрального фона и шум чтения. В случае если дробовой шум от спектрального фона много больше шума чтения, ОСШ становится обратно пропорциональным квадратному корню из освещенности спектрального фона и не зависит от шума чтения. В противном случае ОСШ будет обратно пропорционально шуму чтения и не будет зависеть от освещенности спектрального фона. На рис. 5, а приведен график зависимости ОСШ (в градациях серого) на оптимальном времени экспозиции от освещенности спектрального фона и шума чтения при продолжительности вспышки 1 мс. При расчёте использовали площадь фотоячейки БЛПП-369М1. Графики зависимости ОСШ от шума чтения для трех срезов, соответствующих освещенности 0.1, 0.3 и 0.9 фотон·мкм²·мс⁻¹, показаны на рис. 5, б. Из графика видно, что чем меньше освещенность спектрального фона, тем более выраженный вид имеет зависимость.

Зависимость ОСШ от освещенности спектрального фона показана на рис. 5, в для трех линеек. Из графика видно, что только для линейки БЛПП-4000 снижение спектрального фона существенно увеличивает ОСШ, это объясняется тем, что для этого ТДИ при регистрации миллисекундных вспышек вклад в общий шум шума чтения будет наименьшим из рассматриваемых линеек.

Чувствительность фотоячейки к свету определяется площадью фотоячейки и её квантовой эффективностью. Влияние площади фотоячейки на

Рис. 5. Расчетная зависимость отношения сигнала к шуму SNR при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс на оптимальном времени экспозиции: а – в градациях серого от освещенности фотоячейки спектральным фоном (по горизонтали) и шума чтения (по вертикали); б – от шума чтения при освещенности спектральным фоном 0.1 (1), 0.3 (2) и 0.9 (3) фотон·мкм²·мс⁻¹; в – от освещенности спектрального фона для линейки БЛПП-4000 (1), БЛПП-369М1 (2) и TCD1304DG (3)

Рис. 6. Расчетная зависимость отношения сигнала к шуму SNR при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс на оптимальном времени экспозиции от площади фотоячейки S линейки БЛПП-369М1

ОСШ зависит от того, какую долю в общий шум вносит дробовой шум спектрального фона. Если общий шум определяется дробовым шумом спектрального фона, то зависимость ОСШ от площади фотоячейки имеет характер функции квадратного корня. Если же определяющим является шум чтения, то зависимость будет иметь линейный вид. На рис. 6 приведена зависимость ОСШ на оптимальном времени экспозиции от площади фотоячейки для линейки БЛПП-369М1 при продолжительности вспышки 1 мс. Видно, что в данном случае шумы определяются шумами чтения и зависимость ОСШ от площади фотоячейки близка к линейной. Аналогичным образом влияние на ОСШ оказывает квантовая эффективность фотоячейки, однако на практике добиться значительного увеличения квантовой эффективности для фотоячейки не удаётся. Даже для ПЗС линеек с обратной засветкой значения квантовой эффективности в ультрафиолетовой области, где расположено большинство спектральных линий элементов, не превышают 0.7, тогда как для рассматриваемых линеек квантовая эффективность составляет 0.5. Поскольку важным параметром регистрирующей системы является спектральное разрешение, которое определяется шириной фотоячейки, то увеличение ОСШ при неизменном спектральном разрешении можно добиться путем увеличения высоты фотоячейки. Её имеет смысл увеличивать до соответствия с высотой спектральной линии.

Рис. 7. Зависимость отношения сигнала к шуму SNR от времени экспозиции при регистрации вспышки линейкой фотодиодов БЛПП-4000 (пунктир), БЛПП-369М1 (сплошная линия) и TCD1304DG (точки)

На рис. 7 показан график зависимости ОСШ от времени экспозиции при моделировании регистрации рассматриваемой вспышки тремя различными типами ТДИ: БЛПП-369М1 (сплошными), БЛПП-4000 (пунктиром) и TCD1304DG (точками). Видно, что линейка БЛПП-4000 обладает самым высоким значением ОСШ, это объясняется большой площадью фотоячеек при наименьших шумах чтения (табл. 1), а линейка TCD1304DG – наименьшим ОСШ, поскольку площадь фотоячейки значительно меньше остальных линеек. По этой же причине для данной линейки характерны низкие значения дробового шума спектрального фона, в результате невысокий в абсолютных цифрах шум чтения даёт больший вклад в общий шум, а график зависимости ОСШ от времени экспозиции имеет более пологий вид, чем у остальных линеек.

Также из рис. 7 видно, что по мере увеличения доли шума чтения, вносимой в общий шум, оптимальное время экспозиции смещается в сторону больших значений, при этом зависимость ОСШ от времени экспозиции становится менее выраженной. Максимальные значения ОСШ при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс достигаются при временах экспозиции 0.8 мс для БЛПП-4000, 1.1 мс – БЛПП-369М1 и 1.2 мс – TCD1304DG.

Оптимальное время экспозиции зависит от продолжительности вспышки не линейно. На рис. 8, а и б приведена зависимость отношения этого вре-

Рис. 8. Зависимость отношения оптимального времени экспозиции τ_{opt} к продолжительности вспышки τ_{HM} от продолжительности вспышки t_{HM} для линеек БЛПП-369М1 (а) и БЛПП-4000 (б). Закрашенной областью показан диапазон, в котором максимальное отношение сигнала к шуму снижается на 5 %

мени к продолжительности вспышки от продолжительности вспышки. Закрашенным показана область допустимых значений этого отношения, при котором ОСШ всего на 5 % ниже максимального. В области графика, где основной вклад в общий шум вносит дробовой шум спектрального фона (правая часть графика), оптимальное время экспозиции составляет 0.6 от продолжительности вспышек. Можно отметить, что полученное отношение определяется формой гауссовой функции (9) для конкретной вспышки взятой в качестве модельной. Если, например, форму вспышки считать прямоугольной, а за продолжительность вспышки брать ширину прямоугольного импульса, то оптимальное время экспозиции будет составлять 0.5 от продолжительности вспышки. В области, где в общем шуме доминирует шум чтения (левая часть графика), отношение оптимального времени экспозиции к продолжительности вспышки увеличивается, а область допустимых значений этого отношения становится шире. Из рисунка видно, что графики зависимости этого отношения от продолжительности вспышки для линейки БЛПП-4000 (рис. 8, б) подобен графику БЛПП-369М1 (рис. 8, а), сдвинутому на порядок по величине продолжительности вспышки в сторону меньших значений.

Приведенная модель позволяет сравнить пределы обнаружения определяемых элементов при сцинтилляционном и интегральном способах атомно-эмиссионного спектрального анализа с учетом параметров ТДИ. Например, регистрация отдельной вспышки продолжительностью 1 мс на оптимальном времени экспозиции τ_{opt} сцинтилляционным способом по сравнению с интегральным (время регистрации спектра 20 с) позволяет снизить пределы обнаружения в 30 раз при регистрации интенсивностей спектральных линий линейкой TCD1304DG, в 50 раз – линейкой БЛПП-369М1 и в 110 раз – линейкой БЛПП-4000. Полученные значения несколько ниже, чем прогнозируемое снижение в 140 раз согласно [5], равняющееся квадратному корню из отношения времени интегрального анализа к средней продолжительности вспышки.

Проведённое исследование позволяет сформулировать требования к ТДИ, обеспечивающим наиболее низкие пределы обнаружения методом САЭС:

Таблица 2

Значения фототока спектрального фона и СКО дробового шума спектрального фона на оптимальном времени экспозиции при регистрации модельной вспышки с помощью ТДИ

Линейка	БЛПП-369М1	БЛПП-4000	Toshiba TCD1304AP
$i_{bk}, e^- / \text{мс}$	2000	1100	250
$\sigma_{sh}[n_{bk}], e^-$	45	30	15

1. Шумы регистрации должны определяться дробовым шумом спектрального фона, для этого темновой ток ТДИ должен быть меньше фототока спектрального фона, а шум чтения меньше дробового шума спектрального фона:

$$\begin{cases} i_d < E_{bk} S k \\ \sigma_{rd} < \sqrt{E_{bk} S k \tau_{opt}} \end{cases} \quad (18)$$

Для рассматриваемой вспышки золота (рис. 1) значения фототока спектрального фона i_{bk} и СКО дробового шума спектрального фона $\sigma_{sh}(n_{bk})$ на оптимальном времени экспозиции приведены в табл. 2. Из табл. 1 и 2 видно, что для рассматриваемых детекторов значения темнового тока на порядок меньше фототока спектрального фона. Шум чтения детекторов БЛПП-369М1 и TCD1304DG превышает шум спектрального фона. Шумом чтения сравнимым с шумом спектрального фона обладает только линейка БЛПП-4000;

2. Время экспозиции детектора должно равняться оптимальному. При выполнении первого условия, оптимальное время экспозиции равняется приблизительно половине средней продолжительности регистрируемых вспышек;

3. Высота фотоячейки должна соответствовать максимальной высоте спектральной линии, которой позволяет достичь оптическая схема используемого спектрального прибора.

Отметим, что из рассматриваемых ТДИ всем предъявляемым требованиям, кроме третьего, удовлетворяет линейка фотодиодов БЛПП-4000.

Заключение

Получена формула зависимости отношения сигнал-шум вспышек спектральных линий от их параметров (интенсивность и продолжительность вспышек, интенсивность спектрального фона) и от параметров многоэлементных твердотельных детекторов (время экспозиции, шум чтения, площадь и темновой ток фотоячеек) для двух случаев: максимум вспышки приходится на начало и середину времени экспозиции. Анализ влияния времени экспозиции и параметров детекторов на отношение сигнал-шум вспышек спектральной линии проведён на примере линеек фотодиодов БЛПП-369М1 и БЛПП-4000 производства компании «ВМК-Оптоэлектроника», а также ПЗС линейки TCD1304DG производства Toshiba.

Показано, что оптимальное время экспозиции для получения максимальных значений отношения сигнал-шум при регистрации вспышки продолжительностью 1 мс составляет 0.8 мс для БЛПП-4000, 1.1 мс – БЛПП-369М1 и 1.2 мс – TCD1304DG. Ожидаемое снижение пределов обнаружения элементов при использовании линейки TCD1304DG в сцинтилляционном анализе по сравнению с интегральным составляет 30 раз, БЛПП-369М1 – 50 раз, а БЛПП-4000 – 110 раз. Для получения наиболее

низких пределов обнаружения способом сцинтилляционного атомно-эмиссионного спектрального анализа собственные шумы (шумы чтения и темнового тока) многоэлементных твердотельных детекторов излучения должны быть меньше дробового шума спектрального фона, время экспозиции – равно оптимальному, высота фотоячейки – равна высоте спектральной линии.

Работа выполнена при финансовой поддержке программы Президиума РАН № 2012-9.3.

ЛИТЕРАТУРА

1. Оценка размера частиц золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / Е.В. Шабанова [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 186-200.
2. Методика определения содержания золота и серебра в геологических образцах с использованием сцинтилляционного атомно-эмиссионного анализа с высоким временным разрешением / И.Е. Васильева [и др.] // Аналитика и контроль. 2010. Т. 14, № 4. С. 201-213.
3. Шабанова Е.В., Бусько А.Е., Васильева И.Е. Дуговой сцинтилляционный атомно-эмиссионный анализ порош-

- ковых проб при использовании МАЭС с высоким временным разрешением // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 24-33.
4. Аполицкий В.Н. Прямой интегрально-сцинтилляционный атомный эмиссионный спектральный метод анализа порошковых проб // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2010. Т. 76, № 2. С. 3-9.
 5. Райхбаум Я.Д. Физические основы спектрального анализа. М.: Наука, 1980. 159 с.
 6. Славный В.А. Предельная чувствительность спектральных линий // Журнал прикладной спектроскопии. 1967. Т. 6, № 5. С. 695-706.
 7. Прокопчук С.И. Сцинтилляционный спектральный анализ в геологии. Иркутск: Институт геохимии СО РАН, 1994. 64 с.
 8. Измерение квантовой эффективности многоэлементных фотодетекторов в спектральном диапазоне 180–800 нм / В.А. Лабусов [и др.] // Автометрия. 2008. Т. 44, № 1. С. 27-38.
 9. Janesick J.R. Scientific charge-coupled devices. Bellingham, SPIE, 2001. 907 p.
 10. Лабусов В.А., Бехтерев А.В. Линейки фотодиодов – базовые элементы многоканальных анализаторов атомно-эмиссионных спектров // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2007. Т. 73, № 5. С. 7-12.
 11. Гаранин В.Г., Ращенко В.В. Программируемые генераторы для возбуждения атомно-эмиссионных спектров «Шаровая молния» // Заводская лаборатория. Диагностика материалов. 2012. Т. 78, № 1-II. С. 54-58.

ESTIMATION OF THE OPTIMAL PARAMETERS OF MULTI-ELEMENT SOLID-STATE DETECTORS FOR ATOMIC EMISSION SPECTRAL SCINTILLATION ANALYSIS

S. A. Babin^{1, 2} and Labusov^{1, 2, 3}

¹*Institute of Automation and Electrometry, SB RAS,
pr. Akademika Koptuyuga 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

²*VMK-Optoelektronika
pr. Akademika Koptuyuga 1, Novosibirsk, 630090, Russian Federation*

³*Novosibirsk State Technical University
prosp. K. Marksa 20, Novosibirsk, 630092, Russian Federation
labusov@vmk.ru*

Introduction. In recent years, there has been an increased use of atomic emission spectral (AES) scintillation analysis with multi-element solid-state detectors (SSD) recording sequences of spectra for the rapid determination of trace impurities in powdered geological samples. The objectives of this study were to evaluate the optimal exposure time that provides the maximum signal-to-noise ratio (SNR) of the recorded spectral scintillations and, hence, the lowest detection limits of elements, and to estimate the effect of the SSD performance on this ratio.

Derivation of the formula of the SNR. The time variation of the spectral line intensity is represented by a Gaussian function with the following parameters: the scintillation duration and the number of photoelectrons generated by the scintillation. The SNR as a function of the scintillation intensity and time, spectral background intensity, exposure time, readout noise, and SSD area and dark current was determined for the two cases where the scintillation peak occurs at the beginning and middle of the exposure period.

Analysis of the effect of the exposure time and SSD parameters on the SNR. The analysis was performed using three SSDs: BLPP-369M1 and BLPP-4000 photodiode arrays produced by VMK-Optoelektronika and a TCD1304DG charge-coupled device array produced by Toshiba. The experimentally obtained parameters of a 1 ms duration gold spectral line scintillation, during powder samples excitation on the spill injection method realizing equipment "Potok", have been used in analysis.

Results. It has been found that for achieving the maximum SNR for a 1 ms duration scintillation, the optimal exposure time is 0.8 ms for BLPP-4000, 1.1 ms for BLPP-369M1, and 1.2 ms for TCD1304DG. The expected reduction of the detection limits in the AES scintillation method compared to the conventional AES techniques is a factor of 30 for TCD1304DG, a factor of 50 for BSSA-369M1, and a factor of 110 for BSSA-4000. To obtain the AES method lowest detection limits, the intrinsic noise of the SSD (readout noise and dark current noise) should be less than the spectral background shot noise, the exposure time should be optimal, and the height of the photocell should be equal to the spectral line height.

Keywords: time-resolved spectroscopy, atomic emission spectral analysis, scintillation, multi-element solid-state detectors, optimal exposure time.

REFERENCES

1. Shabanova E.V., Vasil'eva I.E., Bus'ko A.E., Kunaev A.B. [Estimation of Au- and Ag- particle sizes in geological samples using high time-resolved Scintillation atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 186-200 (in Russian).
2. Vasil'eva I.E., Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Kunaev A.B. [Technique of gold and silver determination in geological samples using high time-resolved Scintillation atomic emission analysis]. *Analitika i kontrol'* [Analysis and Control], 2010, vol. 14, no. 4, pp. 201-213 (in Russian).
3. Shabanova E.V., Bus'ko A.E., Vasil'eva I.E. [Scintillation Arc Atomic Emission Analysis of Powder Samples Using MAES with High Temporal Resolution]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no. 1-II, pp. 24-33 (in Russian).
4. Apolickii V.N. [Direct integral-scintillation atomic emission spectral analysis of powder samples]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2010, vol. 76, no. 2, pp. 3-9 (in Russian).
5. Rajhbaum Ja.D. *Fizicheskie osnovy spektral'nogo analiza* [Physical basis of spectral analysis]. Moscow, Nauka Publ., 1980, 159 p. (in Russian).
6. Slavnyi V.A. [Spectral line limiting sensitivity]. *Zhurnal prikladnoi spektroskopii* [Journal of Applied Spectroscopy], 1967, vol. 6, no. 5, pp. 695-706 (in Russian).
7. Prokopchuk S.I. *Stintillatsionnyi spektral'nyi analiz v geologii* [Scintillation spectral analysis in geology]. Irkutsk, Institute of Geochemistry SB RAS Publ., 1994, 64 p. (in Russian).
8. Labusov V.A., Seliunin D.O., Zarubin I.A., Galliamov R.G. Measuring the quantum efficiency of multielement photodetectors in the spectral range between 180 and 800 nm. *Optoelectronics, Instrumentation and Data Processing*, 2008, vol. 44, no. 1, pp. 19-26.
9. Janesick J.R. Scientific charge-coupled devices. Bellingham, SPIE, 2001. 907 p.
10. Labusov V.A., Bekhterev A.V. [Photodiode arrays as a base element of Multichannel analyzer of atomic emission spectra] *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2007, vol. 73, no. S, pp. 7-12 (in Russian).
11. Garanin V.G., Rashchenko V.V. [«Fireball» Programmable Generators for Atomic-Emission Spectra Excitation]. *Zavodskaya laboratoria. Diagnostika materialov* [Industrial laboratory. Diagnostics of Materials], 2012, vol. 78, no. 1-II, pp. 54-58 (in Russian).