

УДК 621.383

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ФОТОПРИЕМНИКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ХЕМОЛЮМИНОМЕТРАХ И БИОСЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. Н. Шмырева¹, Н. Ф. Стародуб²

¹Национальный технический университет “Киевский политехнический институт”,
пр. Победы, 37, г. Киев, 03056, Украина, т. +38(044) 4549074, E-mail: ashmyryeva@el.ntu-kpi.kiev.ua

²Институт биохимии им. А.В. Палладина НАН Украины, ул. Леонтовича, 9, г. Киев, Украина,
т. +38 (044) 2794743, e-mail: nikstarodub@yahoo.com

Аннотация

ПОЛУПРОВОДНИКОВЫЕ ФОТОПРИЕМНИКИ ДЛЯ ПРИМЕНЕНИЯ В ХЕМОЛЮМИНОМЕТРАХ И БИОСЕНСОРАХ НА ОСНОВЕ ЭФФЕКТА ХЕМИЛЮМИНЕСЦЕНЦИИ

А. Н. Шмырева, Н. Ф. Стародуб

Представлено аналитическое исследование конструктивно-технологических решений создания и характеристик полупроводниковых фотоприемников при разработке хемилюминометров и биосенсоров на основе хемилюминесценции.

Ключевые слова: люминометр, хемилюминесценция, биосенсор, флуоресценция, полупроводник, фотоприемник.

Анотація

НАПІВПРОВІДНИКОВІ ФОТОПРИЙМАЧІ ДЛЯ ЗАСТОСУВАННЯ В ХЕМОЛЮМІНОМЕТРАХ ТА БІОСЕНСОРАХ НА ОСНОВІ ЕФЕКТУ ХЕМІЛЮМІНЕСЦЕНЦІЇ

О. М. Шмирьова, М. Ф. Стародуб

Представлено аналітичний огляд конструктивно-технологічних рішень для створення та характеристик напівпровідникових фотоприймачів при розробці хемілюмінометрів та біосенсорів на основі хемілюмінесценції.

Ключові слова: люмінометр, хемілюмінесценція, біосенсор, напівпровідник, флуоресценція, фотоприймач.

Summary

SEMICONDUCTOR PHOTODETECTORS FOR THE APPLICATIONS IN CHEMILUMINOMETR AND BIOSENSORS BASED ON THE CHEMILUMINESCENCE

O. M. Shmyryeva, N. F. Starodub

It is presented analytical review about physically-technical solutions at the creation and characteristics of semiconductors photo detectors intended for the development of chemiluminometers and biosensors based on the effect of chemiluminescence.

Key words: luminometer, chemiluminescence, biosensor, semiconductor structures, fluorescence, photodetector.

Введение

Современные аналитические методы (газо-жидкостная хроматография, ЯМР, масс-спектрометрия и др.) позволяют решать задачу экологического мониторинга, определять и идентифицировать минимальное количество токсических соединений в образце. Однако, какое бы развитие эта техника не получила в дальнейшем, с ее помощью принципиально невозможно получить ответ на основной вопрос: насколько опасно количество ксенобиотика и особенно смеси различных (и часто неизвестной природы) токсических веществ для жизнедеятельности высших организмов [1-4]. Это можно сделать лишь, выполняя анализ с участием живых организмов, и, что важно, наиболее эффективно можно получить ответ с помощью биосенсора, в котором чувствительный элемент представлен такими же живыми структурами [2-5].

Биосенсор на основе определения биолюминесценции живых организмов интегрирует эффекты смесей токсикантов, обеспечивая определение общего индекса токсичности образца. Методы биолюминесценции способны быстро ответить на вопрос: присутствуют или нет в среде токсические агенты в концентрации, опасной для человека и других живых организмов. Если промышленное предприятие выбрасывает во внешнюю среду преимущественно один тип токсического вещества, ответ биосенсора позволяет судить о концентрации данного соединения, и тогда отпадает необходимость в дополнительных методах анализа. Биолюминесцентные методы обладают хорошей чувствительностью к разнообразным химическим соединениям, характерным для промышленных сбросов, загрязнений почвы, воды, воздуха (тяжелые металлы, фенолы, формальдегиды, пестициды и т. д.) [6]. Высокая чувствительность люминесцентного анализа позволяет определять биологические вещества, обладающие естественной флуоресценцией, такие, как некоторые витамины, гормоны, канцерогенные вещества. Для целей биодиагностики используют обычно специальные люминесцентные реагенты, приготовленные на основе живых культур, светящихся организмов или на основе выделенных люциферин-люциферазных комплексов. Если биорецептором сенсора являются бактерии, то биолюминесцентный сигнал представляет собой последова-

тельность импульсных сигналов, следующих с частотой около 0,02 Гц, а каждый пакет состоит из 5–10 хорошо сформированных импульсов, следующих с частотой около 1 Гц. В течение одного импульса высвечивается 10 фотонов. В отличие от интенсивности свечения, спектр бактериальной биолюминесценции не зависит от внешних условий [7, 8].

Биосенсорные системы базируются на использовании биологических микрочипов, которые можно условно разделить на два основных типа [8]. Первый тип — это микроматрицы различных соединений, например, биополимеров, иммобилизованных на поверхности трансдюсера непосредственно или в микрокаплях геля. Другим типом биочипов являются миниатюризированные “микроработатории”. Эффективность биочипов обусловлена возможностью параллельного проведения огромного количества специфических реакций и взаимодействий молекул биополимеров (ферментов, антител, антигенов, полинуклеотидов, отдельных белков, полисахаридов) друг с другом или же с низкомолекулярными субстратами или специфическими лигандами.

Регистрация происходящих на биочипах процессов осуществляется с помощью различных подходов, включая электрохимические, оптоэлектронные, калориметрические, масс-спектрометрические, флуоресцентные, хемилюминесцентные и т.д. Для количественного флуоресцентного анализа используются флуоресцентные широкополосные высокоапертурные микроскопы, снабженные ПЗС-камерой и компьютером [9]. Это довольно дорогостоящее и громоздкое оборудование. Применение в известных конструкциях люминометров фотоэлектрических умножителей обусловлено повышенной их фоточувствительностью и возможностью регистрации малых потоков света. Коэффициент усиления канальных фотоумножителей зачастую превышает коэффициент усиления классических фотоумножителей и составляет 10^8 — 10^{10} раз, значение которого зависит от рабочего напряжения. Кроме того, канальные фотоумножители обладают низким стабильным уровнем собственных шумов и могут быть выполнены в миниатюрном исполнении. Однако для их функционирования требуются стабильные высоковольтные источники питания.

Спектральный диапазон хемилюминесцен-

тных и флуоресцентных сенсоров очень часто лежит в коротковолновой части спектра 380–450 нм, что обуславливает необходимость выбора или разработки новых типов фотоприемников, которые должны, кроме этого, обладать высокой фоточувствительностью, быстродействием, низким уровнем шумов, стабильностью, низким рабочим напряжением и миниатюрностью. В данном аналитическом обзоре сделана попытка рассмотрения известных типов полупроводниковых фотоприемников с учетом выполнения вышеуказанных требований.

1. Полупроводниковые фотоприемники

1.1. Параметры полупроводниковых фотоприемников

Ширина зоны запрещенных энергий служит тем порогом, ниже которого материал не является фоточувствительным. Однако не следует представлять порог в виде резкой границы. Во время фотоэффекта всегда выполняется закон сохранения моментов движения. Момент движения и плотность дырок и электронов в зонах валентности и проводимости являются максимальными в центре и падают до нуля у верхнего и нижнего краев зон. Поэтому вероятность возбужденному в валентной зоне электрону найти место в зоне проводимости гораздо выше в

центре зон, чем по краям. Поэтому спектральная фоточувствительность материала начинает расти с энергии фотона E , постепенно доходит до максимума и потом снова падает до нуля при энергии, соответствующей разности между нижней энергией валентной зоны и верхней энергией зоны проводимости [10].

При введении в материал определенных примесей можно менять фоточувствительность материала [11]. Этот способ можно использовать для изменения формы или получения сдвига спектральной характеристики кристалла. Все приборы, напрямую преобразующие фотоны электромагнитных излучений в носители зарядов, называются *квантовыми детекторами (фотоприемниками)*. К таким устройствам относятся фотодиоды, фототранзисторы и фоторезисторы.

При сравнении характеристик разных фотодетекторов рассматриваются следующие параметры [12]:

1. Эквивалентная мощность шума (ЭМШ) — это количество света, эквивалентное уровню собственного шума детектора. Другими словами, ЭМШ — это уровень света, необходимый для получения отношения сигнал/шум, равного единице. Поскольку уровень шума пропорционален квадратному корню из ширины полосы пропускания, единицей измерения ЭМШ является Вт/√Гц:

$$\text{ЭМШ} = \frac{\text{ток шума (A/}\sqrt{\text{Гц)}}}{\text{чувствительность к излучению при } I_p \text{ (A/Вт)}} \quad (1)$$

2. Обнаружительная способность детектора D^* — это еще один способ определения отношения сигнал/шум датчика. D^* определяется площадью чувствительного элемента и эквивалентной мощностью шума:

$$D^* = \sqrt{\frac{\text{Площадь (см}^2\text{)}}{\text{ЭМШ}}} \quad (2)$$

Данная величина не является постоянной во всем спектральном диапазоне рабочих частот, поэтому она определяется для конкретных частот. Единицей измерения обнаружительной способности является см√Гц/Вт. Считается, что чем выше D^* , тем лучше фотоприемник.

3. Длина волны среза (λ_c) — это максимальная рабочая длина волны спектральной характеристики, которая часто определяется как длина

волны, при которой обнаружительная способность падает на 10% от ее пикового значения.

4. Максимальный ток определяется для фотопроводящих детекторов, которые работают на постоянном токе. Рабочий ток никогда не должен превышать этого значения.

5. Максимальное обратное напряжение определяется для Ge и Si фотодиодов. Превышение этого напряжения может привести к пробое фотоприемника и к значительному ухудшению его рабочих характеристик.

6. Чувствительность — это отношение выходного фототока (или выходного напряжения) к мощности падающего излучения при заданной длине волны. Единицей измерения чувствительности является либо А/Вт, либо В/Вт.

7. Поле обзора — угловая мера пространства, в котором датчик реагирует на излучение.

8. Емкость перехода С — аналогична емкости конденсатора с параллельными пластинами. Ее необходимо учитывать при исследованиях быстродействующих процессов.

1.2. Фотоприемники на основе GaAs

Арсенид галлия, как более широкозонный по сравнению с кремнием полупроводник ($E_g=1,4$ эВ при $T=300$ К), является перспективным материалом для создания фотоприемников видимого и УФ излучения с повышенными рабочими температурами [13]. Более высокая подвижность носителей заряда обеспечивает хорошее быстродействие приборов. Спектральная область фоточувствительности обычных фотодиодов на основе GaAs находится в диапазоне 0,3 ... 0,9 мкм с максимумом вблизи 0,85 мкм. Для получения высокой чувствительности в коротковолновой области спектра используется структура металл—полупроводник. В качестве полупрозрачного барьерного контакта наиболее часто применяется золото, дающее наибольшую высоту барьера. Оно характеризуется слабой зависимостью коэффициента пропускания от длины волны (λ) и большой устойчивостью к воздействию внешней среды.

Для создания фотодиодов с барьером Шоттки используются эпитаксиальные структуры n-p+- GaAs с нелегированным слоем GaAs, имеющим концентрацию носителей заряда $10^{14}...10^{16}$ см⁻³, а также монокристаллы GaAs, выращенные по методу Чохральского с концентрацией носителей до 10^{17} см⁻³ [14]. Сначала на пластине арсенида галлия создают омический контакт (In, Au, Ni и др.). Вплавление этих металлов проводят в атмосфере водорода при температуре 400...500°C. Затем поверхность, предназначенную для нанесения полупрозрачного слоя металла, обрабатывают либо смесью брома с метанолом, либо раствором $3\text{H}_2\text{SO}_4+1\text{H}_2\text{O}_2+1\text{H}_2\text{O}$ с последующей тщательной промывкой в метаноле или деионизованной воде. Такая обработка поверхности обеспечивает низкую концентрацию поверхностных состояний (менее $3\cdot 10^{11}$ см⁻²).

Полупрозрачный барьерный контакт получают либо вакуумным напылением металла, либо электрохимическим или химическим осаждением [14]. Оптимальная толщина слоя

золота составляет 9...15 нм. Фоточувствительные площадки создают фотолитографическим методом. Для уменьшения поверхностных утечек, увеличения напряжения пробоя формируются мезаструктуры с охранными кольцами. В качестве герметизирующего покрытия, служащего одновременно просветляющим окном, используются диэлектрические слои SiO_2 , ZrO_2 , ZnS .

Исследование вольтамперных и вольт-емкостных характеристик показало, что значения высоты потенциального барьера золото-арсенид галлия, определенные различными способами, близки между собой и составляют примерно 0,9 эВ при 300 К, т. е. $2/3E_g$ [13]. Это говорит о том, что промежуточный диэлектрический слой, который мог образоваться при обработке поверхности, в данном случае достаточно тонок. Для эпитаксиальных слоев GaAs с малой концентрацией электронов ток в барьере описывается теорией Шоттки — Бете. Учитывается влияние сил изображения на величину барьера.

Фотодиоды с барьером Шоттки на основе эпитаксиального слоя GaAs с $n\leq 10^{14}$ см⁻³ обладают при $\lambda_{\text{max}}\approx 0,8$ мкм монохроматической чувствительностью примерно 0,5 А/Вт

[15]. При $\lambda\approx 0,30$ мкм чувствительность достигает примерно 0,15 А/Вт. Емкость фотодиодов при диаметре чувствительной площадки 0,3... 1,0 мм составляет 2,5...10 пФ при $U=0$ и 1,5...4 пФ при $U=-10$ В. Эллипсометрические измерения показали, что фотодиоды имеют на поверхности полупроводника остаточный слой окисла толщиной 1...1,5 нм. Для фотодиодов с диаметром чувствительной площадки 0,3 мм при $U=-50$ В постоянная времени, оцененная с помощью инжекционного лазера на основе

$\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ ($\lambda=0,83$ мкм), составляет 0,1 нс.

Фотодиоды на основе арсенида галлия обладают широким динамическим диапазоном и выдерживают сильные засветки [16]. Повышение температуры до 80°C незначительно изменяет их фоточувствительность.

На основе Ag-GaAs-структуры был создан фотоприемник с максимумом фоточувствительности при $\lambda=0,32$ мкм [17]. Полупрозрачный слой серебра создавали вакуумным напылением при температуре подложки 150°C. Оптимальная толщина слоя серебра 40 нм. Исходным материалом служил монокристаллический GaAs с концентрацией электронов

примерно $3 \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Поверхность его обрабатывалась в растворе брома с метанолом. Омическим контактом служил слой серебра, напыленный на поверхность GaAs и отожженный при 400°C в атмосфере водорода. Диаметр чувствительной площадки фотодиодов равен 1 мм.

1.3. Селективные и широкополосные фотоприемники на основе фосфида галлия

Известны два типа фотоприемников [18], выполненных на основе контакта металл-GaP: с широкой спектральной характеристикой и узкой спектральной характеристикой. Использование в качестве полупроводника фосфида галлия позволяет благодаря высокому потенциальному барьеру получить структуру с малыми обратными токами. Как для узкополосного, так и для широкополосного фотоприемников значение обратного темнового тока составляет всего $\sim 10^{-14} \text{ А}$ при напряжении в 1 В, что находится на уровне лучших фотоприемных структур.

Фотодетекторы с широкой спектральной характеристикой, обладая высокой чувствительностью в ультрафиолетовой области, позволяют регистрировать и коротковолновую часть видимого спектра [13]. Спектральный диапазон такого фотоприемника находится в пределах 200–560 нм. Максимум чувствительности у данных образцов находится при длине волны 420 нм и составляет 0,19 А/Вт.

Аналогом фотоприемника с широкой спектральной характеристикой является фотодиод серии G 5842, производимый японской фирмой HAMAMATSU [19]. Предлагаемые фотоприемники по ряду параметров не уступают G 5842, а по величине обратных темновых токов значительно превосходят их — у рассмотренных фотодиодов обратный ток $\sim 10^{-14} \text{ А}$ при напряжении 1 В, а у G 5842 — 10^{-9} А .

Фотодиоды с барьером Шоттки на основе GaP с максимумом фоточувствительности при $\lambda \approx 0,43 \text{ мкм}$ обладают токовой чувствительностью примерно 0,22 А/Вт [20]. Линейная зависимость фототока от падающего излучения сохраняется в достаточно широком диапазоне. С повышением температуры фоточувствительность слабо изменяется вплоть до $T=200^\circ\text{C}$. Напряжение пробоя фотодиодов при $T=300 \text{ К}$ составляет 5...15В.

В настоящее время большое внимание уделяется способам улучшения параметров фото-

приемников и солнечных элементов на основе барьеров Шоттки [13, 21]. Эта проблема решается путем введения между металлом и полупроводником тонкого диэлектрического слоя. Для создания МДП — фотоприемников на основе GaP используется анодное или термическое окисление поверхности полупроводника с последующим напылением в вакууме пленки золота. Площадь чувствительной площадки таких фотоприемников составляет примерно 1 мм^2 . В качестве исходного полупроводника используют GaP, выращенный по методу Чохральского, с концентрацией электронов $(1...2) \cdot 10^{17} \text{ см}^{-3}$. Анодирование осуществляют в растворе нитрата аммония в режиме постоянного нагрева. Параметры анодных окислов перед напылением металла стабилизируют путем отжига на воздухе при $T=350^\circ\text{C}$ в течение 1 ч. Термическое окисление GaP проводят нагреванием материала в течение 2 ч в интервале температур 100... 500 $^\circ\text{C}$. Толщина окисного слоя при этом составляет 1... 15 нм. В области собственного поглощения квантовая эффективность фотоприемников не зависит от толщины окисного слоя (вплоть до 8 нм при постоянном освещении и до 15 нм — при модулированном). Фоточувствительность до энергий квантов $h\nu \approx 5\text{эВ}$ совпадает с абсолютной токовой чувствительностью диодов с барьером Шоттки.

По сравнению с диодами на основе барьера Шоттки, введение окисного слоя толщиной 5... 6 нм приводит к следующим изменениям характеристик фотоприемников: на 1-2 порядка уменьшаются обратные токи, возрастает коэффициент заполнения, увеличиваются напряжения пробоя и холостого хода [13].

Высокой фоточувствительностью в коротковолновой области вплоть до $\lambda=0,25 \text{ мкм}$ обладают фоторезисторы на основе GaP [20, 22, 23]. Созданные на основе слоев GaP:Cu, выращенных методами жидкостной эпитаксии, такие фоторезисторы обладают высоким коэффициентом усиления (рис. 1). Концентрация носителей в слоях составляет $10^{13} \dots 10^{14} \text{ см}^{-3}$. Толщина слоев 10 мкм. Омические контакты наносят путем вакуумного напыления сначала сплава Ag-Te толщиной 60 нм, затем слоя Ni толщиной 30 нм. Далее проводится отжиг при $T=680^\circ\text{C}$ в течение 10 мин. Темновые и световые характеристики таких фоторезисторов линейны до напряженности электрического поля 10^4 В/см .

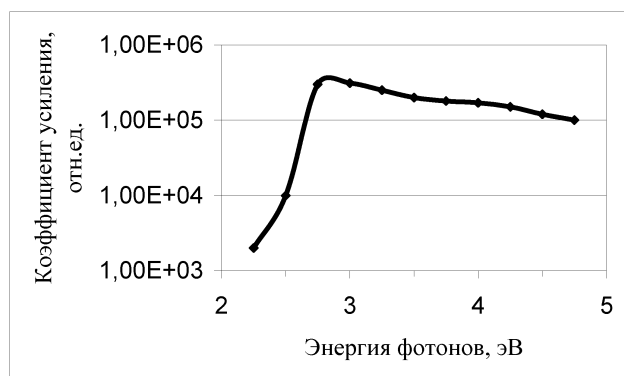


Рис. 1. Зависимость коэффициента усиления от энергии фотона для фоторезистора из GaP : Cu.

1.4. Фотодиоды на основе GaAs_{1-x}P_x

Фотодиоды на основе тройного соединения GaAs_{1-x}P_x в последние годы привлекают все большее внимание из-за возможности использования в экспонетрии и спектрофотометрии [14]. Большая, чем у кремния, ширина запрещенной зоны полностью устраняет чувствительность к ИК излучению и позволяет работать без специальных фильтров. Такие свойства фотодиодов на основе GaAs_{1-x}P_x как совпадение спектральной характеристики с кривой спектральной чувствительности глаза, низкие шумы, широкий динамический диапазон, слабая зависимость чувствительности от температуры, быстрое действие и высокая стабильность характеристик, делают эти приборы конкурентоспособными с кремниевыми. Возможность изменять ширину запрещенной зоны путем варьирования содержания фосфора, а также развитие методов создания поверхностно-барьерных структур позволяют относительно легко повышать чувствительность в коротковолновой области спектра.

Диод на основе барьера Шоттки имеет спектральную чувствительность в области 0,2...0,68 мкм с $\lambda_{\max}=0,58\pm 0,03$ мкм. При $\lambda=0,254$ мкм токовая чувствительность составляет 0,035 А/Вт [20]. Пороговая чувствительность для площадки 1,2 мм² составляет 3,5·10⁻¹⁴ Вт/Гц^{1/2}, а постоянная времени при сопротивлении нагрузки Rн=1 кОм — 600 нс.

Фотоприемники с гетеропереходом Al_xGa_{1-x}As—GaAs обладают высоким быстродействием [18]. Структура пикосекундного фотоприемника, работающего без смещения, создавалась методом молекулярной эпитак-

сии на подложке из полуизолирующего GaAs с примесью хрома. Последовательно наращивались так называемые слои с селективным легированием: p=GaAs (d=2 мкм), p=Al_{0,3}Ga_{0,7}As (d=8 нм, p≈10¹⁴ см⁻³) и n=Al_{0,3}Ga_{0,7}As (d=60 нм, n=10¹⁸ см⁻³). Такая структура отличается малым сопротивлением и малым временем τ_{rc} . Площадь ее фотоприемной поверхности — 0,32 мм². При облучении импульсами света от перестраиваемого лазера с длиной волны из $\lambda=0,58$ мкм время нарастания фототока 30 пс. Такой фотоприемник открывает большие возможности для использования в системах, работающих при слабых световых потоках.

1.5. Фотоприемники на основе широкозонных соединений типа A²B⁶

Широкозонные соединения типа A²B⁶, твердые растворы на их основе также являются перспективными материалами для создания фотоприемников [13, 18, 20]. Известны диоды Шоттки, созданные на основе поли- и монокристаллического сульфида цинка. Металл (Au, As, Cr) наносят термическим испарением в вакууме. Фотодиоды имеют максимум спектральной чувствительности при $\lambda\approx 0,33$ мкм (монокристалл ZnS) и $\lambda\approx 0,34$ мкм (поликристалл ZnS). Селективность фоточувствительности Ag—ZnS-фотодиодов существенно зависит от толщины слоя серебра.

Большой интерес для практического использования представляют инжекционные фотодиоды на основе ZnS и CdS [13, 20]. Используя n-p+-структуру с инжектирующими контактами, один из которых должен быть полупрозрачным, имеется возможность создавать фотодиоды с внутренним усилением для области спектра 0,3...0,7 мкм. Такие фотодиоды на основе ZnS имеют максимум фоточувствительности при $\lambda\approx 0,36$ мкм, а на основе CdS—при $\lambda\approx 0,52$ мкм [13]. Токовая чувствительность при $\lambda=\lambda_{\max}$ составляет 10²... 10³ и 10⁴...10⁵ А/Вт для диодов на основе ZnS и CdS соответственно [13]. Пороговая чувствительность их не более 10⁻¹³ Вт/Гц^{1/2}. Постоянная времени 10⁻²... 10⁻³ с.

1.6. Фотодиоды на основе кремния

Обычные кремниевые фотодиоды обладают фоточувствительностью в области 0,4 ... 1,1 мкм с максимумом вблизи $\lambda=0,9$ мкм [16, 24]. Их слабая фоточувствительность в корот-

коволновой области спектра связана с поглощением коротковолнового излучения вблизи поверхности кремния. Поверхностные дефекты, возникающие при обработке и окислении поверхности, а также при диффузии, определяют высокую скорость поверхностной рекомбинации.

1.6.1. Фотодиоды с барьером Шоттки. Такие фотодиоды изготавливают на основе кремния *n*-типа с концентрацией доноров 10^{13} см^{-3} [24, 25]. В качестве полупрозрачного барьерного контакта в основном используют золото, которое наносят либо вакуумным напылением, либо химическим осаждением. Толщина слоя золота составляет 10...15 нм. При обработке поверхности используют методы, приводящие к снижению плотности поверхностных состояний.

На рис.2 приведена спектральная зависимость фоточувствительности Au-*n*-Si-диодов с концентрацией доноров $8 \cdot 10^{15} \text{ см}^{-3}$ для энергий фотонов в диапазоне 1...6 эВ. При толщине слоя золота 10,7 нм эффективный квантовый выход в максимуме фоточувствительности ($h\nu \approx 2 \text{ эВ}$) составляет 0,5 и снижается примерно в 4 раза в коротковолновой области спектра. Для повышения фоточувствительности Au-*n*-Si-структур в коротковолновой области спектра часто используют просветляющие покрытия HfO_2 , ZrO_2 , GeO_2 , TiOx . Так, пленка GeO_2 толщиной примерно 50 нм, нанесенная на Au-*n*-Si-структуру, позволяет снизить коэффициент отражения в области 0,3 ... 0,4 мкм на 50 ... 60%. Это, несмотря на некоторое поглощение в самой пленке, дает значительный прирост фоточувствительности.

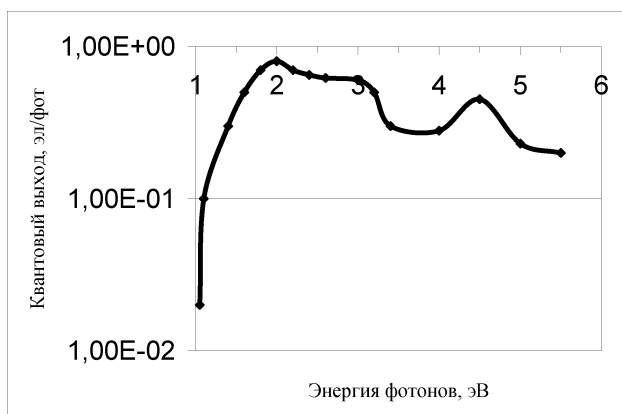


Рис. 2. Спектральное распределение эффективного квантового выхода Au — *n*-Si-фотодиодов (приведено к числу падающих фотонов).

1.6.2. Фотодиоды на основе инверсионного слоя. Эти фотодиоды изготавливают из кремния *p*-типа [26, 27]. Тонкий инверсионный слой создается на границе раздела SiO_2 — *p*-Si. Толщина инверсионного слоя равна приблизительно 0,1 мкм. Коротковолновая чувствительность таких структур достигает высоких значений. При использовании кремния с удельным сопротивлением $10^3 \text{ Ом}\cdot\text{см}$ квантовая эффективность около 65 %. Абсолютная чувствительность при $\lambda=0,2...0,5 \text{ мкм}$ составляет 0,1...0,3 А/Вт. При $\lambda=0,3 \text{ мкм}$ такие фотодиоды обладают монохроматической чувствительностью порядка 0,12 А/Вт. Темновые токи у них при рабочем напряжении 5В не превышают бнА. Постоянная времени при этом не более 40 нс.

1.6.3. Фотодиоды с мелким *p-n*-переходом. Подобные фотодиоды получают методом диффузии [28]. Для получения высокой фоточувствительности в коротковолновой области спектра требуется, чтобы глубина залегания *p-n*-перехода не превышала 0,1... 0,3 мкм. При этом для достижения высокой технологической воспроизводимости необходима отработка методов контроля залегания *p-n*-перехода с точностью до сотых долей микрометра. Обычные методы контроля связаны с повреждением образцов, поэтому представляет интерес способ создания фотодиодов, основанный на контроле глубины залегания *p-n*-перехода с помощью измерения продольного сопротивления диффузионного слоя. Оптимальный режим диффузии при этом устанавливают, исходя из соотношения между значением продольного сопротивления слоя и уровнем фоточувствительности.

На рис. 3 представлены спектральные характеристики фотодиодов двух типов, для которых оптимальное значение продольного сопротивления 1200...1500 Ом/□. Здесь *a* — обычная структура при напряжении, *б* — структура с уменьшенной фоточувствительностью в ближней ИК- области спектра. Фотодиоды обладали при $\lambda=0,2 \text{ мкм}$ абсолютной чувствительностью 0,065А/Вт. Плотность темнового тока при напряжении $U=10 \text{ В}$ составляла $200 \text{ нА}/\text{см}^2$.

Спектральные характеристики чувствительности фотодиода, полученного методом двухступенчатой диффузии, показаны на рис.4. Концентрация бора на поверхности составляет $2 \cdot 10^{16} \text{ см}^{-3}$, глубина залегания *p-n*-перехода $d \approx 0,2..0,8 \text{ мкм}$. В фотовольтаическом режиме

при глубине залегания р-п перехода не более 0,2 мкм получена абсолютная фоточувствительность 0,1 А/Вт для излучения с $\lambda=0,253$ мкм. При λ в пределах 0,4...0,8 мкм токовая чувствительность составляет примерно 0,05 А/Вт. В фоторезисторном режиме при $\lambda=0,35$ мкм чувствительность равна 10^3 А/Вт. Коэффициент усиления при этом достигал значения 10^4 .

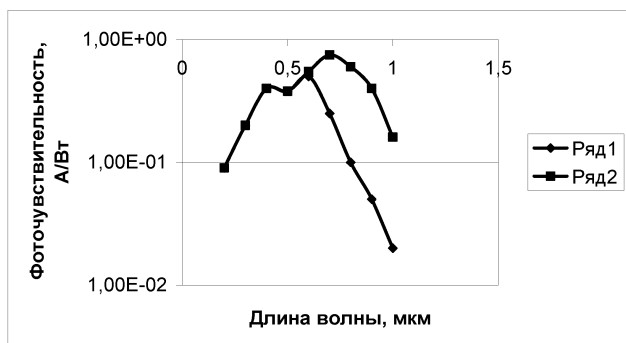


Рис. 3. Спектральные характеристики фотодиодов р+-п-п+ (а) и р+-п-п+ типов (б).

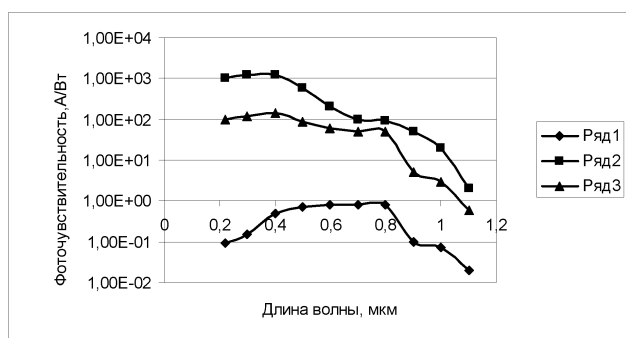


Рис. 4. Спектральные характеристики фотоприемника: 1 — фотогенераторный режим; 2 — режим фоторезистора; 3 — режим полевого транзистора.

В режиме полевого фототранзистора коэффициент усиления был меньше приблизительно на порядок. Фотоприемники данного типа обладают низким уровнем шума и линейной ампер-ваттной характеристикой при потоках $10^{-7} \dots 10^{-1}$ Вт/см² [29].

Ячеистая структура системы Si — SiO₂ служит основой для создания фотоприемников, чувствительных в широкой области спектра, в том числе и в коротковолновой (0,25 ... 0,95 мкм) [13]. Электронно-дырочные переходы сформированы методом локальной эпитаксии в окнах SiO₂. Скорость поверхностной рекомбинации S на границе раздела Si — SiO₂ достаточно мала (не превышает 1 см/с) и удовлетворяет условию $SL/D \ll 1$, где L и D — диф-

фузионная длина и коэффициент диффузии не основных носителей заряда в объеме кремния. Это обстоятельство, а также прозрачность SiO₂ в УФ области спектра позволяют эффективно регистрировать излучение с энергией фотонов, во много раз превышающей ширину запрещенной зоны кремния. Излучение, проходя через слой SiO₂, служащий одновременно защитным и просветляющим покрытием, генерирует электронно-дырочные пары непосредственно в базе фотодиода. Носители заряда посредством диффузии достигают р-п-переходов, разделяются их полем и дают вклад в фототок.

Ячеистые структуры обладают рядом преимуществ перед фотодиодами, как на основе барьеров Шоттки, так и на основе инверсионных слоев [13, 24]. Токи утечки у них при U=1В составляют $8 \cdot 10^{-12} \dots 7 \cdot 10^{-10}$ А/см². Они отличаются также малыми удельными емкостями.

Фотодиодные структуры с использованием пленок аморфного кремния а-Si:H, которые получены циклическим методом и содержат нанокристаллические включения, обладали более высокой фоточувствительностью по сравнению со структурами на основе однородных пленок а-Si:H. Абсолютная спектральная чувствительность в режиме короткого замыкания на длине волны максимума ($\lambda_{\text{max}}=480$ нм) достигала значения 0,6 А/Вт, а на длине волны 300 нм — значения 0,11 А/Вт, что в 1,65 раз больше чувствительности структур с однородными пленками а-Si:H [13, 24].

На спектры фоточувствительности диодных структур на кремниевых подложках оказывает сильное влияние генерация носителей заряда в монокристаллическом кремнии. Это проявляется наличием на спектрах четко выраженной полки в области ближнего инфракрасного излучения (700–1200 нм), т.е. в области чувствительности кристаллического кремния.

Характерной особенностью фоторезисторных структур на основе пленок а-Si:H, содержащих нанокристаллические включения, является наличие двух максимумов на спектрах фотопроводимости. Такое поведение спектральных характеристик, по-видимому, обусловлено неоднородным распределением водорода по толщине пленки, которое образуется в процессе осаждения пленок за счет периодического отжига поверхности растущей пленки в водородной плазме. Неоднородное распределение водорода, в свою очередь, со-

здает вариацию по ширине запрещенной зоны. Таким образом, максимум на длине волны 630 нм обусловлен вкладом области с пониженным содержанием водорода, а максимум на длине волны 580 нм — области с повышенным содержанием водорода.

1.6.4. Фоторезисторы. Фоторезистор представляет собой тонкую полоску полупроводника с омическими контактами на концах; принцип его действия основан на эффекте фотопроводимости [12, 13, 23]. Как и рассмотренные ранее фотоприемники, фоторезистор характеризуется такими параметрами, как фоточувствительность s_{ϕ} , коэффициент внутреннего усиления фототока k_r , обнаружительная способность D^* ; его специфическими параметрами являются сопротивления в темновом R_T и засвеченном $R_{св}$ состояниях, их отношение $R_T/R_{св}$, а также постоянная времени релаксации $\tau_{рел}$ наведенной фотопроводимости (измеряемая по спаду либо в e раз, либо до заданного уровня проводимости). Упрощенная теория фоторезистора опирается на следующие допущения [23]:

- геометрическая модель представляет собой параллелепипед;
- излучение полностью поглощается в полупроводнике, квантовая эффективность $\eta = 1$;
- пленка освещена равномерно по площади, генерируемые носители заряда равномерно распределяются по толщине;
- поверхностной рекомбинацией и эффектами на контактах (частичной инжекцией или экстракцией носителей заряда и др.) можно пренебречь;
- дрейф и рекомбинация в объеме характеризуются некоторыми усредненными постоянными значениями подвижности (μ_n, μ_p) и времени жизни (τ_n, τ_p);
- в засвеченном состоянии реализуется высокий уровень возбуждения ($n_{\phi} > n_0, p_{\phi} > p_0, n_{\phi} \approx p_{\phi}$);
- полупроводник обладает монополярной проводимостью (для конкретности электронной), т. е. генерируемые дырки сразу же захватываются центрами рекомбинации (математически это означает, что $\tau_n > \tau_p$, а $\sigma = qn_{\phi}\mu_n$).

Классическими материалами для изготовления оптоэлектронных фоторезисторов являются CdS и CdSe [13]. Легирование этих полупроводников медью (“очувствление”)

приводит к резкому возрастанию τ_n и снижению n_0 . Это вызвано тем, что атомы меди образуют мелкие акцепторные уровни, компенсирующие донорные уровни, изначально присущие CdS, CdSe и вообще полупроводниковым соединениям группы A^2B^6 . Спектральные характеристики CdS и CdSe располагаются по краям видимой области спектра, поэтому их композиции позволяют перекрыть всю эту область и начало ИК-диапазона [23]. Для использования в хемолуминометрах могут быть использованы фоторезисторы на основе сульфида кадмия, однако они характеризуются избыточным уровнем шумов и низким быстродействием. Типичные значения $R_T/R_{св} \approx 10^5 \dots 10^6$, при этом оба параметра могут изменяться в очень широких пределах $R_{св} = 10^2 \dots 10^8$ Ом, а $R_T = 10^7 \dots 10^{14}$ Ом. Инерционность переключения измеряется временами около 100 мс, а при пониженных температурах и несколькими секундами.

Поскольку ширина зоны запрещенных энергий для CdS составляет 2.41 эВ, длина волны границы поглощения равна $\lambda = c/v = 515$ нм, т.е. находится в видимом спектральном диапазоне. Другие фоторезистивные материалы имеют иные значения предельных длин волн. Например, Si и Ge наиболее эффективны в ближнем ИК диапазоне излучений.

Проводимость полупроводника определяется выражением [13]:

$$\Delta\sigma = ef(\mu_n\tau_n + \mu_p\tau_p), \quad (3)$$

где μ_n и μ_p — коэффициенты подвижности свободных электронов и дырок ($\text{см}^2/\text{В с}$), а τ_n и τ_p — продолжительности жизни электронов и дырок (с), e — заряд электрона, а f — количество образующихся носителей заряда в единице объема в течение одной секунды. Для CdS элементов $\mu_n \tau_n > \mu_p \tau_p$, поэтому проводимостью за счет дырок можно пренебречь, а датчики считать полупроводниками n-типа. Тогда становится справедливым уравнение:

$$\Delta\sigma = ef\mu_n\tau_n \quad (4)$$

Чувствительность b фоторезистора может быть выражена через количество электронов, образованных при поглощении одного фотона (за время жизни электрона):

$$b = \frac{\tau_n}{t_i} \quad (5)$$

где $t=l^2/V\mu_n$ — время пролета электроном расстояния между электродами l , а V — приложенное напряжение. Отсюда можно вывести еще одно выражение:

$$b = \frac{\mu_n \tau_n V}{l^2}. \quad (6)$$

Например, при $\mu_n = 300 \text{ см}^2/\text{В с}$, $\tau_n = 10^{-3} \text{ с}$, $l = 0.2 \text{ мм}$, а $V=1.2 \text{ В}$, чувствительность будет равна 900. Это означает, что при поглощении одного фотона происходит высвобождение 900 электронов, обеспечивающих проводимость материала. Отсюда видно, что фоторезистор

является очень чувствительным детектором, работающим как фотоумножитель.

Можно показать, что для улучшения чувствительности и снижения сопротивления резистивного элемента расстояние между электродами необходимо уменьшать, а ширину детектора d — увеличивать. Для выполнения этих условий детектор должен быть очень коротким и широким. Для этого фотодетектору часто придают форму серпантина.

В табл. 1 приведены типичные значения основных параметров полупроводниковых фотоприемников [10, 12].

Таблица 1

Типичные значения коэффициента усиления и времени фотоответа

Фотоприемник	Усиление	Время фотоответа, с	Рабочая температура, К
Фоторезистор	$1-10^6$	$10^{-3}-10^{-8}$	4,2—300
<i>p-n</i> -переход	1	10^{-11}	300
<i>p-i-n</i> -переход	1	$10^{-8}-10^{-10}$	300
Диод со структурой металл—полупроводник	1	10^{-11}	300
Лавинный фотодиод	10^2-10^4	10^{-10}	300
Биполярный фототранзистор	10^2	10^{-8}	300
Полевой транзистор	10^2	10^{-7}	300

2. Высокочувствительные фотоприемные устройства

Современные фотодиоды обеспечивают возможность построения высокочувствительных фотоприемных устройств (ФПУ) [12]. Практические применения, как правило, используют преобразование фототока в сигнал напряжения для его последующей обработки. Такое преобразование может быть осуществлено двумя путями: либо за счет использования сигнала с нагрузочного сопротивления R_n , подсоединенного к ФД, либо за счет использования трансимпедансного усилителя с резистором обратной связи (ОС) R_{oc} [12,15]. Хотя схема с нагрузочным сопротивлением и является более простой, чем схема с предусилителем, она обеспечивает намного меньшую ширину полосы ФПУ, чем схема с трансимпедансным усилителем. Кроме того, в этом случае может возникнуть масса проблем по согласованию с последующими цепями, если нагрузочный резистор обладает очень большим сопротивлением.

Каждый из перечисленных выше схемных вариантов привносит дополнительный шум, который необходимо учитывать при схемотехническом проектировании, так как даже при

использовании идеального фотоприемника с нулевым уровнем шумов, ФПУ будет обладать шумовыми характеристиками [15].

В настоящее время имеются два основных подхода к построению высокочувствительных ФПУ: аналоговое детектирование и режим счета фотонов.

Классическая схема с трансимпедансным усилителем, принятая при аналоговом измерении слабых сигналов с использованием *pin* ФД, представлена на рис.5 [11].

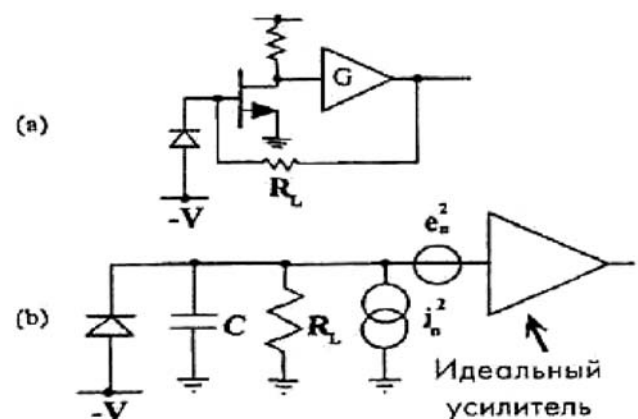


Рис. 5. Типичная схема трансимпедансного усилителя (а) и его эквивалентная схема с шумовыми источниками (б)

При детектировании очень слабых сигналов, когда ток, связанный с утечкой и фоновыми фотонами (излучение черного тела при температуре 300 К) имеет амплитуду менее 10 пА, доминирующим фактором являются тепловые шумы резистора ОС.

2.1. Сравнение высокочувствительных систем детектирования

В настоящее время очень велика потребность в высокочувствительных ФПУ, которые применяются в широком классе систем: в лазерной дальнометрии, в фотоприемных терминалах волоконно-оптических линий передачи информации (ВОЛ ПИ), в флуоресцентной спектроскопии, позитронно-эмиссионной томографии, цитометрии, электрофорезе, хроматографии, дефектоскопии,

детектировании рентгеновских и γ -лучей и т.д [12, 13,15, 30].

Для детектирования света от диффузных источников в спектральном диапазоне от 350 до 1060 нм в настоящее время, в основном, используются три подхода: кремниевые *pin-ФД*, лавинные ФД (ЛФД) большой площади и ФЭУ, сравнительные характеристики которых приведены в таблице 2 [15]. Казалось бы, что из представленных данных следует, что ФЭУ является наиболее предпочтительным типом фотоприемника, пригодным для всех применений. Вместе с тем, это не совсем так. ФЭУ обладают ограниченным динамическим диапазоном (как правило, не более 2 порядков величины) и в этом смысле существенно уступают кремниевым ФД. В связи с этим ФЭУ не могут использоваться для детектирования сигналов с большим перепадом амплитуды.

Таблица 2

Сравнительные характеристики альтернативных систем детектирования

Тип прибора	ФЭУ фирмы "Hamamatsu" ОРТО-8	<i>pin</i> ФД фирмы "Hamamatsu" SI 723-04	ЛФД фирмы "Advanced Photonics" 394-70-7X-501
Размер	диаметр 8 мм	10x 10 мм ²	диаметр 10 мм
Смещение, В	-1000	-30	-2350
Умножение	3x10 ⁵	1	300
$S \lambda$, А.Вт			
$\lambda = 675$ нм	7000	0,5	135
$\lambda = 840$ нм	-	0,6	160
NEP , Вт/Гц ^{1/2}	3,7 10 ⁻¹⁸	5,5 10 ⁻¹⁴	2,6 10 ⁻¹⁴

Кроме того, с практической точки зрения ФЭУ обладают недостаточной механической прочностью из-за своего стеклянного тубуса. Возникают проблемы с начальной стадией выхода на рабочий режим (гистерезис). И, наконец, из-за особенностей своей конструкции ФЭУ не могут использоваться в условиях достаточно сильных магнитных полей.

Немного неожиданным выводом из таблицы 2 является то, что по величине NEP ЛФД почти вдвое уступают *pin-ФД*, хотя, казалось бы, что в 300 раз больший коэффициент умножения должен был бы привести к соответствующему улучшению NEP . Все дело в том, что в ЛФД вместе с полезным сигналом умножение испытывает и дробовой шум.

Если принимать в рассмотрение не только различные типы детекторов, но детектирующую систему в целом, то оказывается, что для ширины полосы менее 10 кГц

pin-ФД, оптимизированный по критерию малых шумов, окажется достаточно быстродействующим и не будет обладать большим темновым током, при этом его чувствительность будет во всяком случае не хуже, чем у ЛФД с большой поверхностью и коэффициентом умножения 300. К тому же и существенно меньшая стоимость делает этот тип прибора предпочтительным.

При ширине полосы более 10 кГц возникают проблемы с шумами предусилителя в системах с *pin-ФД* и требуется больший уровень сигнала для преодоления этих шумов [15]. Преимущество ЛФД перед *pin-ФД* становится еще больше при ширине полосы 1 МГц и более. Таким образом, ЛФД следует использовать при ширине полосы более 10 кГц. При очень малых уровнях светового сигнала предпочтителен ФЭУ благодаря своему большому коэффициенту умножения [15]. В то же время характеристики ЛФД

неуклонно улучшаются по мере того, как увеличивается количество регистрируемых фотонов, что связано с существенно большей квантовой эффективностью этих твердотельных приборов [12,15]. При уровне сигнала порядка 500 фотонов в импульсе характеристики двух типов фотоприемников становятся равными и, наконец, при еще больших уровнях сигнала ЛФД приобретает лучшие характеристики детектирования.

Типичный ФЭУ обладает квантовой эффективностью около 14% [15]. Это означает, что он в лучшем случае способен зарегистрировать около 1 или 2 из каждых 10 падающих фотонов, которые он в действительности усиливает очень эффективно, что обеспечивается малым уровнем собственных избыточных шумов.

ЛФД большой площади не способен четко зарегистрировать одиночные фотоны вследствие недостаточного коэффициента умножения и большого уровня избыточных шумов. В то же время эти приборы обладают квантовой эффективностью, превышающей 80%. При достаточно большом числе фотонов фактор квантовой эффективности начинает превалировать над избыточным шумом и ЛФД начинает превосходить ФЭУ [15]. В результате, в том случае, когда в импульсе имеется, по крайней мере 500 фотонов, ЛФД становится лучшим фотоприемником для счета фотонов при условии, что длительность импульса лежит в диапазоне 50—1000 нс. При более коротких импульсах преимущества остаются за ФЭУ. И наконец, если энергии импульсов перекрывают очень широкий динамический диапазон, это может быть фактором, исключающим использование ФЭУ в этих применениях. В этом случае ЛФД или *pin-ФД* будут способны обеспечить достаточную линейность в динамическом диапазоне в пределах 7 порядков величины.

Однако для лавинных фотодиодов требуется повышенное и стабильное напряжение обратного смещения, а стабилизация его представляет определенную проблему [15].

2.2. Системы счета одиночных фотонов

Большие возможности использования твердотельной оптоэлектроники и, в частности, возможности ЛФД, иллюстрируют системы счета одиночных фотонов. Прогресс в области технологии и схемотехники использования этого класса приборов привел к тому, что по-

явилась возможность разработки систем счета одиночных фотонов [14, 17]. При этом, как было установлено, ЛФД малой площади способны успешно конкурировать и даже превосходить ФЭУ. Временное разрешение на уровне 20 пс [31], реализованное с помощью ЛФД, близко к лучшим результатам, достигнутым с использованием ФЭУ.

Следует еще раз подчеркнуть несколько различий между ЛФД и ФЭУ. Во-первых, ФЭУ намного более пригодны для регистрации сигналов в коротковолновой области ($\lambda < 400$ нм). При увеличении длины волны фоточувствительность ФЭУ ухудшается. В то же время в случае ЛФД прозрачность используемых полупроводниковых материалов падает по мере уменьшения длины волны. При длинах волн менее 550 нм эффективность прибора существенно падает. Напротив, в длинноволновой области квантовая эффективность ЛФД становится выше, чем у ФЭУ. В качестве примера можно отметить, что у ЛФД с диаметром активной области 200 мкм квантовая эффективность кремниевых приборов составляет 70 и 50 % на длинах волн 830 и 633 нм соответственно.

Вторым существенным отличием является то, что коэффициент умножения ЛФД в предпороговом режиме намного меньше, чем у ФЭУ. В то же время, в режиме однофотонного счета ситуация может быть изменена на обратную: возможны режимы, когда коэффициент умножения ЛФД начинает намного превосходить аналогичный коэффициент умножения в ФЭУ [28].

В-третьих, намного большая активная поверхность ФЭУ безусловно является преимуществом, обеспечивающим достижение большей фоточувствительности. ЛФД с большой площадью активной поверхности в настоящее время уже разработаны, но они еще не обладают характеристиками, необходимыми для использования в системах счета одиночных фотонов. Основные экспериментальные данные по ЛФД для счета единичных фотонов (*SPAD*) относятся к приборам малой площади.

В заключение отметим, что высокочувствительные ФПУ, способные регистрировать одиночные фотоны, могут быть использованы и при анализе изображений с чрезвычайно низким контрастом [33].

Для регистрации оптических изображений, в том числе и в хемолюминометрах, использу-

ют фоточувствительные приборы с зарядовой связью (ПЗС) [34], которые представляют собой линейки или матрицы МДП — структур с размером ячейки порядка 13 мкм. Фотоны оптического изображения проходят сквозь прозрачный слой диэлектрика и поглощаются в кремнии, приводя к фотогенерации электронно-дырочных пар. Электроны, генерированные фотонами, собираются под фотозатвором и образуют так называемый сигнальный пакет. Величина заряда, накопленного в каждой фото-ячейке (размер 13x13 мкм), является линейной функцией интенсивности падающего светового потока и времени интегрирования. Зарядовые пакеты переносятся по каналам под разрешающим затвором к сдвиговым регистрам и выходному устройству, который представляет собой двухкаскадный эмиттерный повторитель. Приборы обладают высокой чувствительностью, расширенным спектральным диапазоном в синей области (0,35 — 1,1 мкм) и пониженным уровнем темного сигнала [34].

Выводы

1. Аналитическое исследование известных типов фотоприемников показало, что лавинные фотодиоды обеспечивают возможность регистрации одиночных фотонов, но при этом возникают проблемы стабилизации питающего напряжения, вероятность неуправляемого развития пробоя и низкая чувствительность в коротковолновой области спектра 380–450 нм, необходимая для регистрации процессов флуоресценции биочувствительных элементов.

2. Фотоэлектрический умножитель, обладая высокой чувствительностью, имеет ограниченный динамический диапазон, требует высоковольтное питание, отличается низкой механической прочностью, имеет большие габариты и вес.

3. Решение поставленной в данной работе задачи требует разработки новых высокочувствительных, быстродействующих пленочных фоторезисторов с максимальной чувствительностью в области 380–450 нм.

Литература

1. Стародуб Н.Ф., Стародуб В.Н. Биосенсоры и контроль пестицидов в воде и пищевых продуктах // Химия и технология воды. — 2001. — Т.23, №6. — С.612–638.
2. Стародуб Н.Ф., Стародуб В.Н. Экспрессный контроль токсичных веществ и патогенных микроорганизмов. Иммунный анализ и иммунные сенсоры // Укр. биохим. журн. — 2002. — Т.74, №4. — С.5–23.
3. Starodub N.F., Nazarenko V.I., Ivashkevich S.P. et al. Principles of express instrumental control of total toxicity of environmental objects and their realization in space conditions // Proc. Of 36-th Intern. Conf. on Environmental Systems, July 17–20, 2006, Norfolk, Virginia, USA, Article 2260. — P. 1–9.
4. Starodub N.F., Melnik V.G., Shmyryeva O.M. Instrumental approaches and peculiarities of design of stationary and portable analytical devices for determination of bio- and chemiluminescence // Ibid, Article 2210. — P.1–5.
5. Ганшин В.М., Данилов В.С. Клеточные сенсоры на основе бактериальной биолюминесценции // Сенсорные системы. — 1997. — Т.11, вып.3. — С. 245 — 255.
6. Владимиров Ю. А. Активированная хемилуминесценция и биолюминесценция как инструмент в медико-биологических исследованиях // Соросовский образовательный журнал. — 2001. — Т. 7, вып. 1. — С. 16 — 23.
7. Мирзабеков А.Д. Биочипы в биологии и медицине XXI века // Вестник Российской Академии Наук. — 2003. — Т. 73, вып. 5. — С. 412 — 416.
8. Алферов В.А., Понаморева О.Н., Решетилев А.Н. и др. Биосенсоры. Медицинские, биотехнологические и экологические аспекты // Вестник новых медицинских технологий. — 1999. — Т. 6, вып. 3 — 4. — С. 45 — 47.
9. Ганшин В.М. Данилов В.С. Бактериальные биосенсоры с биолюминесцентным выводом информации // Сенсорные системы. — 1998. — Т.12, вып.1. — С. 56 — 68.
10. Мосс Т., Баррел Г., Эллис Б. Полупроводниковая электроника. — М.: Мир, 1976. — 431 с.
11. Свечников С.В. Элементы оптоэлектроники. — М.: Советское радио, 1971. — 270с.
12. Фрайден Дж. Современные датчики. — М.: Мир, 2005. — 588 с.
13. Стафеев В.И. Полупроводниковые фотоприемники. — М.: Радио и связь, 1984. — 216 с.
14. Тсанга У. Техника оптической связи. Фотоприемники. — М.: Мир, 1988. — 526 с.
15. Ермаков О.Н. Прикладная оптоэлектроника. — М.: Техносфера., 2004. — 414 с.
16. Зи С. Физика полупроводниковых приборов. — М.: Мир, 1984. — 455 с.
17. Окоси Т. Волоконно-оптические датчики. — Л.: Энергоатомиздат, 1991. — 256с.
18. Милнс А., Фойхт Гетеропереходы и переходы металл — полупроводник. — М.: Мир, 1975. — 432 с.
19. Семикина Т. В., Шмырева А. Н., Якименко Ю. И., Борисов А. В. Полупроводниковый

- датчик УФ-излучения на основе α -C/Si гетероперехода. // Оптоэлектроника. — 1998. — выпуск. 33. — С. 163-167.
20. Шарма Б.Л., Пурохит Р.К. Полупроводниковые гетеропереходы. — М.: Советское радио, 1979. — 232 с.
 21. Литовченко В.Г., Горбань А.П. Основы физики микроэлектронных систем МДП. — Киев: Наукова Думка, 1978. — 313 с.
 22. Колежук К.В., Комашенко А.В., Май Н.О., Павелец С.Ю., Шереметова Г.И. Селективные и широкополосные полупроводниковые сенсоры ультрафиолетового, видимого и инфракрасного излучений // Сборник тезисов “Физические, химические и биологические сенсоры” четвертого Международного семинара “Российские технологии для индустрии”, Санкт-Петербург, 29-31 мая. — 2000. — С.188-189.
 23. Марченко А. Н., Свечников С. В., Смовж А. К. Полупроводниковые сенсорные потенциометрические элементы. — М.: Радио и связь, 1988. — 192 с.
 24. Носов Ю.Р. Оптоэлектроника. — М.: Радио и связь, 1989. — 360 с.
 25. Бусурин В.И., Носов Ю.Р. Волоконно-оптические датчики: физические основы, вопросы расчета и применения. — М.: Энергоатомиздат, 1990. — 252 с.
 26. Шмырева А.Н., Якименко Ю.И., Кирпатенко Л.Т. Кремниевые МДП — и ПДП — солнечные элементы // Гелиотехника. — 1982. — 50. — С.16-22.
 27. Шмырева А.Н., Кирпатенко Л.Т. Фотоэлектрические свойства кремниевых МДП-структур с инверсионными слоями // Сб. Диэлектрики и полупроводники. — 1987. — вып.31. — С.71-73.
 28. Амброзьяк А. Конструкция и технология полупроводниковых фотоэлектрических приборов. — М.: Советское радио, 1970. — 356 с.
 29. Шмырева А.Н., Иващук А.И. Фотоэлектрические свойства МДП-фототранзисторов при высоких уровнях светового возбуждения // Физика и техника полупроводников. — 1979. — т.13, №9. — С.1835-1838.
 30. Haberstroh K. Fluorescence measurement — ready for routine use // Proc. of the OPTO Conference. — 2006. — P.85-86.
 31. Lerner E.J. Infrared array detectors create thermal images // Laser focus world. — 1996. — v.32, N 10. — P.93-102.
 32. Lacaíta A., Francese P.A., Zappa P.A., Cova S. Single photon detection beyond 1 micron: performance of commercially available germanium photodiodes // Appl. Optics. — 1994. — v.33, N 30. — P.6902-6918.
 33. Saaf L.A., Morris G.M. // Appl. Optics. — 1995. — v.34, N.20. — P.3963-3970.
 34. Воронов В.В., Какоулин М.И., Костюков Е.В., Кузнецов Ю.А. и др. Фоточувствительные приборы с зарядовой связью — современная элементная база фотонных систем // Электронная промышленность. — 2003. — 2. — С.155-168.