

EIS 型光寻址电位传感器及其 对液体分析的研究*

牛文成¹ 孙学珠² 杨东民² 苏 林¹ 张松敏² 张福海¹ 吴元生² 张玉英¹

1, 南开大学电子科学系, 天津 300071

2, 天津大学精仪学院, 天津 300072

摘 要 介绍了 EIS 型光寻址电位传感器(LAPS)系统, 并以实验为基础, 研究了偏置电压、光调制频率、光功率等参数对 EIS 型光寻址电位传感器光电压的影响, 并提出了优化参数, 为光寻址电位传感器在液体分析中的应用奠定了基础。同时发现光电压与待测液 pH 之间具有超能斯特响应关系的现象。

关键词 EIS 型, 光寻址电位传感器, 能斯特方程。

1 引 言

自 1988 年 Hafeman 等人首次提出光寻址电位传感器(LAPS)^[1]之后, 立即引起了广泛关注。这种传感器的结构特点是: 在一片半导体基片上做各种不同种类的敏感膜, 当敏感膜与待测溶液相接触时, 用一束很细的被调制的激发光子束二维寻址各种敏感膜区域, 可获得待测液中各种被测量的输出, 由于是用光子束扫描方式寻址, 而不是用固定的引线或其它外电路进行寻址, 因此只需一根引线, 这样可使整个器件做得非常小, 从而实现化学传感器微型化、多功能化、智能化的要求。同时光寻址电位传感器还具有传感系统简单、封装要求低、电位稳定性好、灵敏度高、响应快等优点。国外已对这种传感器件进行了研究^[2~4], 但大量报道都集中在对敏感膜的制备上。本文以 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 为光寻址电位传感器的基本敏感膜, 通过对待测液 pH 值的检测分析, 详细研究了偏置电压、光调制频率、激光光功率等因素对传感器输出光电压的影响, 并进行了理论分析, 这对光寻址电位传感器在液体(包括体液)分析中的应用具有重要意义。

2 实 验

2.1 仪器与试剂

实验所用的激光器为 SSI-250 型 He-Ne 激光器, 波长为 632.8 nm, 功率为 1.2 mW 和 2.0 mW 两种; 所用的仪器包括 HT-1714C 型直流稳压电源、ORTHOLOC-SC9505 型锁相放

* 国家和天津市自然科学基金资助项目。

收稿日期: 1996 年 8 月 27 日; 收到修改稿日期: 1997 年 6 月 23 日

大器以及 06557 型斩波器(ROFIN 公司生产, 频率调节范围为 0~ 2000 Hz, 波形为方波, 占空比 50%); 工作电极为甘汞电极(HgCl_2 , KCl), 参比电极为固态参比电极(AgCl , KCl)。

所用的标准 pH 缓冲电解质溶液分别为四草酸氢钾缓冲液、邻苯二甲酸氢钾缓冲液、混合磷酸盐缓冲液和硼酸缓冲液, 在 25℃ 时, 它们的 pH 值分别为 1.680、4.003、6.864 和 9.182。

2.2 检测 pH 值的光寻址电位传感器及其测试系统

1) 光寻址电位传感器结构如图 1 所示, 芯片选用厚度为 300 μm 、电阻率为 4.5 Ωcm 的 n 型(100)单晶硅片为衬底, 在它的一面热生长一层 80 nm 厚 SiO_2 层, 以减小界面态密度, 再用低压化学汽相淀积法淀积一层厚度约 100 nm 的 Si_3N_4 膜作为硅片保护层, 并兼作 H^+ 敏感膜, 它对激发光子束是透明的。去掉硅片衬底另一面的 SiO_2 和 Si_3N_4 , 蒸镀铝膜, 并引出引线。最后用环氧树脂和硅橡胶封装。

2) 测试原理与系统如图 1 所示, 采用直流稳压电源为传感器的 EIS 结构提供直流负偏压, 使 n 型硅片表面进入多数载流子耗尽状态。当敏感膜与待测液接触时, 根据能斯特方程, 在敏感膜与待测液之间产生与待测液中 H^+ 活度 a_{H^+} 相关的界面电势 $E^{[5]}$:

$$E = E_0 + \frac{RT}{F} \ln a_{\text{H}^+} \quad (1)$$

其中, E_0 是与敏感膜材料有关的常数, R 、 T 、 F 分别为气体常数、绝对温度和法拉第常数。

如果用一束经斩波器调制的光子束照射在 n 型硅片的上表面, 则在 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 膜下的硅片上表面产生电子-空穴对, 它们立即被耗尽区电场分离形成交变光电流或光电压, 用锁相放大器测量其输出。在直流偏压一定的情况下, 交变光信号的大小与 E 有关, 因此, 通过测量光电压可以实现对待测液 pH 等各种参数的检测。

激发光子束可透过透明的 $\text{Si}_3\text{N}_4/\text{SiO}_2$ 层照射在 n 型硅片的上表面(正面照射), 也可从硅片背面窗孔处照射硅片(背面照射), 本实验采用正面照射方式来研究传感器的各种特性。

3 结果与分析

3.1 光电压与偏置电压、pH 值的关系

图 2 所示为光电压与偏压之间的关系。可以看出, 随着 pH 值的提高, 曲线向右移动, 即在相同偏压下, 光电压变大。因为在相同偏压下, pH 值的提高相当于溶液中氢离子数目减少, 使敏感膜电位因表面负电荷增加而变负; 因此, 随着 pH 值的提高, 负偏压变大, 从而导致光电压变大。曲线出现的平坦部分, 是由于负偏压增加到某一数值后, 分离到达表面的光生空穴与此时位于表面受主型界面态释放出来的电子进行复合, 使光生电压保持不变。当负偏压继续加大到使光生空穴增加, 释放电子减少时, 光电压又继续上升。由曲线可以看出,

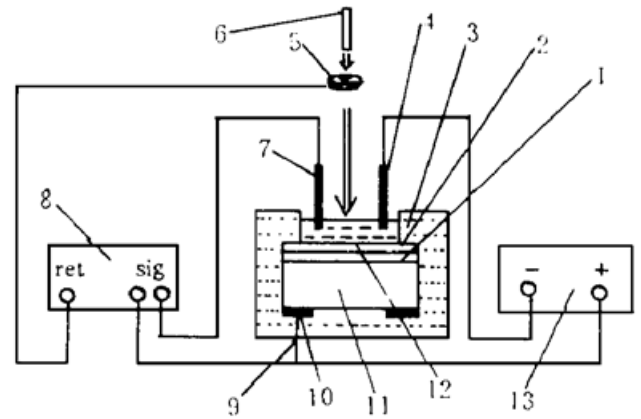


Fig. 1 Diagram of LAPS system

1: SiO_2 film, 2: Si_3N_4 film, 3: capsulation material, 4: reference electrode, 5: light modulator, 6: He-Ne laser, 7: control electrode, 8: lock-in amplifier, 9: lead, 10: ohmic contact, 11: n -type Si, 12: electrolyte, 13: potentiostat

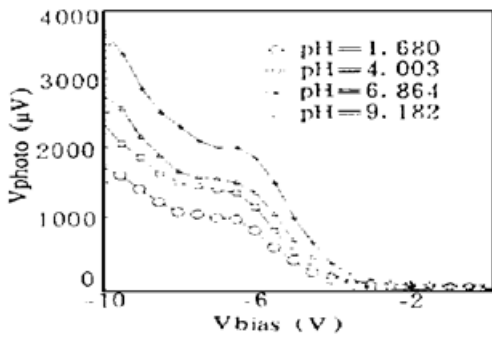


Fig. 2 Photovoltage is plotted vs. V_{bias} at different pH values
 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $P = 2.0 \text{ mW}$, $f = 2000 \text{ Hz}$, $T = 27^\circ\text{C}$

当偏压为-4~-6V 之间时, pH 值与光电压的关系接近线性, 可作为工作区使用。在 500 μV 光电压下, 作出偏压与 pH 值的关系曲线, 如图 3 所示。曲线斜率为 130 mV/pH, 为超能斯特响应。由图 4 所示的光电压与 pH 值曲线可以看出, 在碱性(pH > 7)区, 随着 pH 值的增大, 实验点偏离线性较多。因为本实验中传感器在较高负偏压(-4~-6 V)下工作, 所产生的高电场, 将碱性溶液中的(OH)⁻离子推入敏感膜, 因此响应电压不仅与能斯特方程所给出的 E 有关, 还与(OH)⁻ 进入膜所产生的电位有关。因此, 随着 pH 值和负偏压的提高, (OH)⁻ 的影响就愈大。

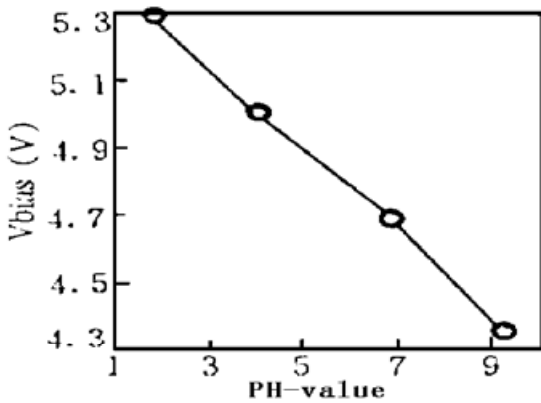


Fig. 3 Data acquisition at different pH values for $V_{photo} = 500 \mu\text{V}$, plotted as bias voltage vs. pH
 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $P = 2.0 \text{ mW}$, $f = 2000 \text{ Hz}$, $T = 27^\circ\text{C}$, $V_{photo} = 500 \mu\text{V}$

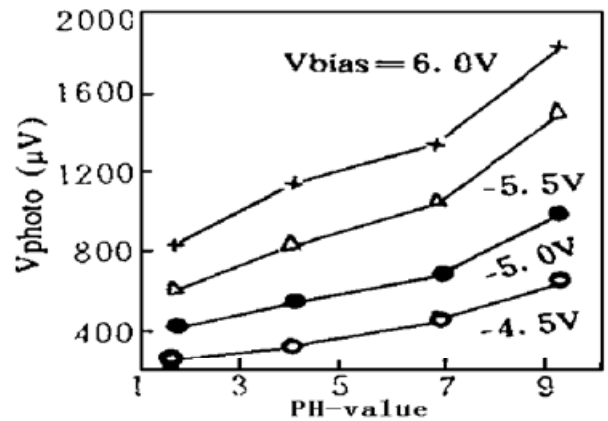


Fig. 4 Photovoltage is plotted vs. pH value at different bias voltage
 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $P = 2.0 \text{ mW}$, $f = 2000 \text{ Hz}$, $T = 27^\circ\text{C}$

3.2 光调制频率对光电压的影响

光调制频率对光电压的大小、曲线形状有较明显的影响。本实验采用的激光调制频率分别为 800 Hz, 1200 Hz, 1600 Hz 和 2000 Hz 四种。当调制频率为 2000 Hz 时, 光电压曲线如图 2 所示, 曲线规则, 并有较好线性关系。随着频率降低, 曲线规律变坏。当频率降到 800 Hz 时, 如图 5 所示, 光电压曲线不规则, 相互间有交错, 线性关系不好。因采用正面照射方式, 大部分光子被硅片表面耗尽区吸收产生电子-空穴对, 不存在光生空穴扩散进入耗尽区的过程, 因此可以在较高频率下工作。相反, 如果频率低到使界面态和表面陷阱能起作用时, 就会影响光生载流子的分离与积累, 使光生电压曲线变坏, 并出现交叉现象。

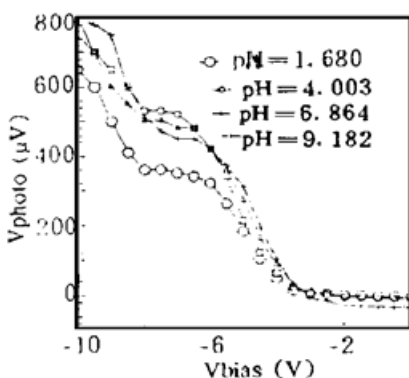


Fig. 5 Photovoltage is plotted vs. V_{bias} at different pH values
 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $P = 2.0 \text{ mW}$, $f = 800 \text{ Hz}$, $T = 27^\circ\text{C}$

由图 4 可以看出, 在光调制频率 $f = 2000 \text{ Hz}$, 偏压 $V_{bias} = -5.0 \text{ V}$ 时, 线性关系较好。

当频率超过 10 KHz 后, 由于光生载流子来不及产生与分离, 以及光子深度吸收和使用电路等因素的限制, 光电压反而开始下降^[2]。

3.3 激发光功率对光电压的影响

光功率大, 光生电子-空穴对多, 因此相同 pH 值所产生的光电压就高。图 6 表示当激光功率分别为 1.2 mW 和 2.0 mW, 偏压 $V_{\text{bias}} = -5.0 \text{ V}$, 光调制频率 $f = 2000 \text{ Hz}$ 时, 得到的光电压与 pH 值的关系曲线。可以看出, 光功率为 1.2 mW 时, 曲线斜率为 $19 \mu\text{V}/\text{pH}$, 而光功率为 2.0 mW 时, 曲线斜率为 $56 \mu\text{V}/\text{pH}$ 。由此可见, 在低光强情况下, 交变光电压随着光强度的增加而变大。

结 论 对 EIS 型光寻址电位传感器及其系统在液体检测中的应用进行了研究。通过对四种标准 pH 缓冲液的测量得到: 在激发光功率为 2.0 mW, 偏置电压为 -5 V , 光调制频率为 2000 Hz 的条件下, 可以得到比较理想的光电压-pH 值曲线。

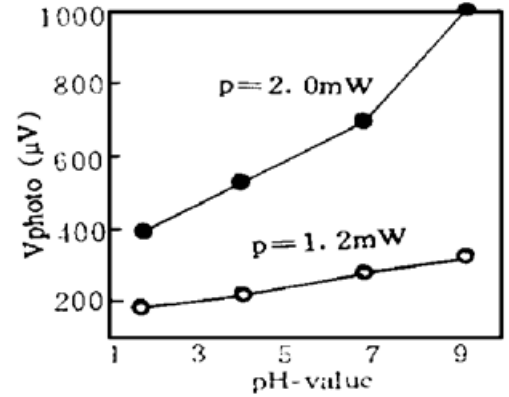


Fig. 6 Photovoltage is plotted vs. pH value at different excitation light power
 $\lambda = 632.8 \text{ nm}$, $f = 2000 \text{ Hz}$, $T = 24^\circ\text{C}$, $V_{\text{bias}} = -5.0 \text{ V}$

参 考 文 献

- [1] D. G. Hafeman, J. W. Parce, H. W. McConnell, Light addressable potentiometric sensor for biochemical system. *Science*, 1988, **240**(4856): 1182~ 1185
- [2] M. Sartore, M. Adami, C. Nicolini *et al.*, Minority carrier diffusion length effects on light addressable potentiometric sensor (LAPS) device. *Sensors and Actuators A*, 1992, **32**(3): 432~ 436
- [3] M. Adami, M. Sartore, E. Baldini *et al.*, New measuring principle for LAPS devices. *Sensors and Actuators B*, 1992, **9**(1): 25~ 31
- [4] Yoshitaka Ito, Kinshiro Morimoto, Yoshihiro Tsunoda, Light-addressable potentiometric (LAP) gas sensor. *Sensors and Actuators B*, 1993, **13~ 14**(1-3): 345~ 350
- [5] 黄德培, 方培生, 牛文成, 离子敏感器件及其应用. 北京, 科学出版社, 1987: 56~ 58

The EIS-Type Light Addressable Potentiometric Sensor and Its Application for Liquid Analysis

Niu Wencheng¹ Sun Xuezhu² Yang Dongmin² Su Lin¹
 Zhang Songmin² Zhang Fuhai¹ Wu Yuansheng² Zhang Yuying¹
 1, Department of Electronic Science, Nankai University, Tianjin 300071
 2, Collage of Precision Instruments, Tianjin University, Tianjin 300072

(Received 27 August 1996; revised 23 June 1997)

Abstract The EIS-type Light-Addressable-Potentiometric-Sensor (LAPS) system is described. On the basis of experimental data, Authors analyze such parameters as bias voltage, light modulation frequency, light-radiation power, which have great relationship with the EIS-type LAPS' photovoltage. Consequently, the optimized result of these parameters is given. A super-Nernst function phenomenon in the relationship of photovoltage and pH-value is reported.

Key words EIS type, Light-Addressable-Photentiometric-Sensor (LAPS), Nernst equation.