

Si₃N₄ 膜 pH-ISFET 输出特性研究*

虞 淳 魏亚东 王贵华

(哈尔滨工业大学, 哈尔滨, 150006)

1990年5月1日收到, 7月19日修改定稿

通过对 pH-ISFET 的长时间测量, 发现器件的输出偏离 Nernst 方程。提出了器件输出由快响应、慢响应和时漂三部分组成, 以及器件响应与时漂数据的提取方法。证明了快慢响应的共同作用符合 Nernst 方程, 慢响应的响应幅度小, 长达数小时之久。在响应初期观察到的器件漂移, 主要是慢响应造成的。

一、实验与结果

本实验采用恒流恒压负反馈测量线路^[1], 其特点是敏感膜与溶液的界面势的变化 ΔE 可以准确地反映到输出电位 V_o 上, 即 $\Delta E = -\Delta V_o$ 。为了减少长期测量电源波动的影响, 除选用较稳定的电源外, 测量线路内还另设稳压电源。ISFET 工作在饱和区, 其输出 V_o 与其 V_{DS} 基本无关。实验采用 pH 4.003 和 6.864 两种标准缓冲液, 测量过程中室温变化不大于 0.5°C。实验时先将器件浸泡在一种溶液中 10 小时, 使器件的界面反应趋于平衡, 然而将器件与参比电极一起移入另一种溶液中, 并将其密封起来, 防止溶液蒸发。实验中采用四位半数字电压表来长期测量器件输出 V_o 的变化, 其实验曲线如图 1 所示(曲线 1、2、3 和 4)。曲线 1'、2'、3'、4' 为剔除器件时漂影响后所对应的器件响应 V'_o 。曲线的纵轴有其各自的零点, 图中未表示, 曲线的起点均为 2 分钟时的 V_o 和 V'_o 。

实验结果如下: 1. 前 2 分钟器件的响应基本完成, 但比 Nernst 响应偏低, 随后 V_o 将缓慢地变化; 在 8、9 小时后, V_o 将以近似恒定速率增长。2. 对于 pH 4.003 → pH 6.864 过程, 由于 V_o 呈增长趋势, 器件灵敏度 S 变得越来越大, 最终必将超过并严重偏离 Nernst 响应。3. 对于 pH 6.864 → 4.003 过程, 在 2

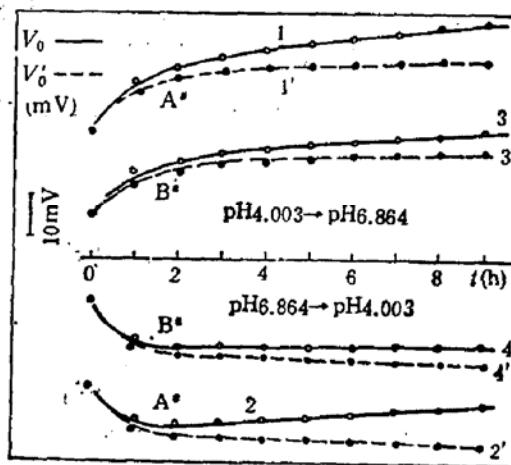


图 1 器件长时间响应曲线

1—溶液由 pH 4.003 变到 pH 6.864 时器件 A* 的输出电位 V_o 。
3—溶液由 pH 4.003 变到 pH 6.864 时器件 B* 的输出电位 V_o 。
2—溶液由 pH 6.864 变到 pH 4.003 时器件 A* 的输出电位 V_o 。
4—溶液由 pH 6.864 变到 pH 4.003 时器件 B* 的输出电位 V_o 。
1', 2', 3', 4' 为剔除器件时漂影响后所对应的器件响应 V'_o 。

* 国家自然科学基金资助项目。

小时前 V_0 是下降的，在 2 小时后 V_0 开始回升，最后也将以近似恒定的速率上升， s 的数值将愈来愈小，与 Nernst 公式也明显不符。上述结果说明，器件输出中还存在着一种使器件输出电位不断增长的因素在起作用。

二、讨 论

ISFET 的响应实际上有两个过程，一是被测离子向敏感膜表面扩散，二是溶液-敏感膜的界面反应。根据 Werner 等关于离子向敏感膜表面的扩散原理^[2]以及 Nernst 方程可以得到

$$\frac{dE}{dt} = \frac{RT}{z_i F} \cdot \frac{1}{\alpha'_i(t)} \cdot \frac{\alpha_i}{\tau} \left(1 - \frac{\alpha_i^0}{\alpha_i}\right) e^{-\alpha_i t} \quad (1)$$

式中 E 为敏感膜与溶液的界面势， t 为时间， R 为气体常数， T 为绝对温度， F 为法拉第常数， z_i 为被测离子所带电荷， α_i 和 α_i^0 分别为 $t \geq 0$ 和 $t < 0$ 时样品主体溶液中的离子活度， α'_i 为 $t \geq 0$ 时样品溶液和电极膜表面界面层中的被测离子活度， τ 为时间常数。

(1) 式右端前几项均大于零， dE/dt 的符号仅取决于 $\left(1 - \frac{\alpha_i^0}{\alpha_i}\right)$ 。总之 E 随时间是单调变化的。本测量线路的 $\Delta E = -\Delta V_0$ ，因此器件输出 $V_0(t)$ 也应单调变化，即当器件从低 pH 移到高 pH 值溶液中时 $\left(1 - \frac{\alpha_i^0}{\alpha_i}\right) < 0$ ， E 应单调下降， $V_0(t)$ 应单调上升，并逐渐趋于稳定。反之， $V_0(t)$ 将单调下降并逐渐趋于稳定。

与图 1 对比，曲线 2, 4 并非单调下降，而是开始下降后来又上升。曲线 1, 3 虽然单调上升，但上升过快，以至最终超出了 Nernst 理论值。由此可以推断，在 pH 值增大或下降两种情况下，器件输出中还存在着一个长时间地向增大方向变化的时漂电位 V_D 在起作用。为了说明这一实验现象，我们可作如下假设，器件的输出电位 V_0 由器件响应 V'_0 和时漂 V_D 两部分组成，即

$$V_0(t) = V'_0(t) + V_D(t) \quad (2)$$

或

$$\frac{dV_0(t)}{dt} = \frac{dV'_0(t)}{dt} + \frac{dV_D(t)}{dt} \quad (3)$$

所谓器件的响应是指器件对于敏感膜和溶液的界面反应所作出的响应，它是时间的函数。溶液的 pH 值改变后，在开始阶段，界面反应使 V'_0 迅速变化；随着时间的增加，其变化速率愈来愈小，直到界面反应达到平衡为止，此时 V'_0 就等于常数， $\frac{dV'_0}{dt}$ 为零。时漂是指在恒温条件下与器件界面反应无关的器件输出电位随时间的变化，它贯穿于测量的全过程，与测量线路，参比电极以及器件本身有关。在恒温条件下，时漂将以近似恒定的速率 $\frac{dV_D}{dt} = k$ 变化。当 $t \rightarrow \infty$ ， $\frac{dV'_0}{dt} \rightarrow 0$ ，由(3)式可得 $\frac{dV_0(t)}{dt} \rightarrow dV_D(t)/dt$ 。因此，时漂可以用长时间测量时器件界面反应达到平衡时的 dV_0/dt 来测定。

根据本实验，器件在第 8 小时后，其 dV_0/dt 已趋于稳定，若将其作为 dV_D/dt 对 V_0 按

式(2)进行修正,可得器件的响应曲线(V'_0 - t 曲线)。见图1中曲线1'、2'、3'和4'。由曲线和计算值可知, V_0 曲线1与3增加过快和曲线2与4由开始阶段下降后来变为上升这种异常现象在 V'_0 曲线中已不复存在, V'_0 曲线恢复了单调性。如以界面反应达到平衡时的 V'_0 来计算(第9小时)时,四条曲线的灵敏度 S 均在 $59.2 \pm 1 \text{ mV/pH}$ 范围,这就是说不论pH值由4.003变到6.864或者取相反过程,器件的灵敏度 $S = \Delta V'_0 / \Delta \text{pH}$ 与Nernst理论值一致。我们改用 Ta_2O_5 膜的pH-ISFET做实验,如果也采用器件的响应 V'_0 来计算,器件灵敏度 S 也与Nernst理论值一致。

上述事实表明,本文介绍的器件响应 V'_0 比器件输出电位 V_0 能更准确地反映器件的界面反应。只要界面反应时间足够长,对于表面基密度足够高的pH-ISFET,器件响应完全符合Nernst理论值。在器件响应的初始阶段,例如前几分钟,界面反应尚未达到平衡,如果以这时的 V_0 来计算器件灵敏度 S ,则 S 一定小于理论值。由本实验可知,器件界面反应达到平衡的时间长达数小时,由于Nernst方程适用于平衡状态,所以在界面反应的初始阶段,Nernst方程只能近似反映器件的响应过程。

如果对器件的响应过程作进一步分析,可以发现其响应可以分为两部分。第一部分时间很短,例如小于1秒或几秒钟,其特点是 V'_0 的变化幅度大,约占Nernst理论值的80—90%。第二部分持续时间长,约数小时, V'_0 的变化仅占总响应的10—20%。显然这是性质不同的两类响应,为此我们分别将两者称为“快响应”和“慢响应”。因此ISFET可以用两个指数函数之和来拟合。即

$$V'_0 = V_1(1 - e^{-t/\tau_1}) + V_2(1 - e^{-t/\tau_2}) \quad (4)$$

式中 V_1 与 V_2 分别为快、慢响应对应的最大电压; τ_1 与 τ_2 分别为两者的时间常数。我们得到的拟合曲线同实际曲线的偏差较小。曲线1'至4'的时间常数 τ_2 在8390—12178秒(约2.2—3.3小时)之间。因此可以推测,器件的慢响应在前3小时变化较快,此后 V'_0 的变化愈来愈慢,并逐渐趋近于零。在pH 6.864→4.003过程中,约2—3小时后, V_0 将由下降变为上升,这是因为在前一阶段,器件的慢响应占主导地位,器件输出随时间而下降。在这之后,慢响应的影响愈来愈小,时漂将占主导地位,于是 V_0 随时间 t 反而增大。 τ_2 的估算结果与图1的实验结果比较接近。由此可见笼统地把pH-ISFET说成响应很“快”是不符合实际的。确切地说,只是器件的“快响应”很快,而总的响应仍然是很慢的。由于实际测量时,多数都在器件响应的初始阶段读数,此时观察到的器件“不稳定”性,主要是由器件慢响应造成的,因为界面反应尚未达到平衡,慢响应引起的界面势的变化将远远超过时漂,一般 $dV_D/dt < 1 \text{ mV/hr}$ 。

三、结 束 语

本文通过对 Si_3N_4 膜pH-ISFET输出特性的观察,提出了器件输出由快响应、慢响应和时漂三部分组成。快慢响应由溶液和敏感膜的界面反应引起的。在两者共同作用下,当界面反应达到平衡时呈现Nernst响应,其中慢响应可历时数小时之久。时漂贯穿于测量过程中,与敏感膜的界面反应无关,与器件的慢响应有本质的区别。通常测量中所观察到的“时漂”,实际上是器件的慢响应与器件真正的时漂共同作用的结果。在初始响

应阶段,一般慢响应占主导地位,在经历了几小时之后,器件的慢响应基本稳定,此时器件输出电位的变化是由时漂造成的。一般在测量时器件的灵敏度小于理论值,这是由于界面反应不充分引起的。

参 考 文 献

- [1] 王贵华,虞 悅,王跃林,半导体学报, 9, 231(1988).
- [2] Werner E. Morf *et al.*, *Anal. Chem.*, 47, 1596 (1975).

Output Characteristics of pH-ISFET with Si₃N₄ as Ion Sensitive Film

Yu Dun, Wei Yadong, Wang Guihua

(Harbin Institute of Technology, Harbin, 150006)

Abstract

The output characteristics of a pH-ISFET deviate from the Nernst equation after long-time measurement. To explain such a deviation, it is proposed that the device output consists of fast response, slow response and drift. Based on the proposed method to separate the device response and drift from the device output, the common contribution of both responses is in good agreement with Nernst equation. The slow response of the device, which is only a small part of the total response lasts for several hours. The output instability of a pH-ISFET during the initial period after the change of pH solution is mainly due to the slow response.