

钾离子敏感半导体器件的研制

黄强* 方培生
(西安交通大学)

离子敏感半导体器件发展很快,已成为离子选择性电极的一个重要分支^[1~5]。我们用 Al_2O_3 膜作绝缘栅^[5],并以二苯并-18-冠醚-6(1)和二叔丁基苯并-30-冠醚-10(2)为活性物质制成两种敏感器件。对这两种敏感器件的特性进行测试,其线性响应范围均为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{M}$ 氯化钾,响应斜率均为 55mV/pK ,但对钠离子的电位选择性系数分别为 1.5×10^{-2} 和 3.16×10^{-3} 。

选用Ag-AgCl电极为参比电极与敏感器件封装在一起,这样就充分发挥了敏感器件体积小和牢固的特点。

实 验

仪器与试剂

小型离子计(自制); 217型饱和甘汞电极(上海电光仪器厂); Ag-AgCl电极(西北轻工业学院)。

二苯并-18-冠醚-6(成都化学试剂厂); 二叔丁基苯并-30-冠醚-10(兰州化学物理研究所); 聚氯乙烯(上海燎原化工厂); 邻苯二甲酸二丁酯、环己酮、醋酸锂为化学纯; 三氯化铝、氯化钾、氯化钠为分析纯; 去离子水(电阻率大于 $5 \Omega \cdot \text{cm}$ 以上)。

敏感器件的制作

采用半导体平面工艺技术,在 $8 \sim 10 \Omega \cdot \text{cm}$ 的p型硅(110)晶面上,制造绝缘介质为 $\text{Al}_2\text{O}_3/\text{SiO}_2$ 的n沟道耗尽型半导体器件^[6]。再在绝缘介质上涂一层以冠醚化合物为活性

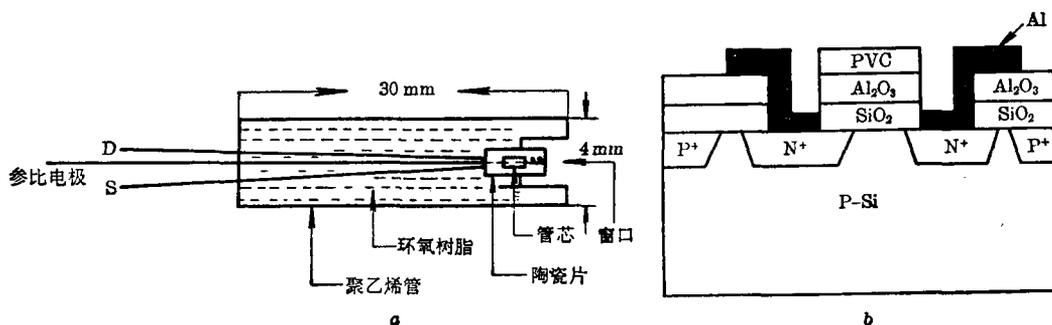


图1 敏感器件的结构

(Construction of ISFET device)

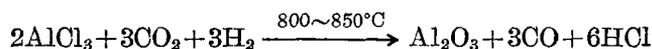
a: 侧视图(Side view); b: 断面图(Cross-Sectional view)

1982年9月25日收到。本文曾在“全国第二次王冠化合物学术讨论会”上报告。

* 通讯联系人。

物质的 PVC 膜. 最后将敏感器件与 Ag-AgCl 参比电极用环氧树脂灌封在聚乙烯管中. 其结构如图 1 所示.

敏感器件的制造工艺与 MOS 场效应晶体管的工艺相同. 其 Al_2O_3 绝缘栅采取化学气相沉积法^[5].



在 MOS 场效应晶体管的 Al_2O_3 栅上涂一层冠醚 PVC 膜. 经试验, 将冠醚化合物, 溶于邻苯二甲酸二丁酯中, 加入适量的 5% PVC 环己酮溶液, 搅匀后涂在 Al_2O_3 栅上, 待环己酮挥发后, 即得所需要的敏感层^[7].

敏感器件的性能测试

敏感器件测定溶液中离子活度, 在一定条件下漏源电流 (I_{DS}) 与离子活度 (a_i) 成正比. 按关系式^[9]:

$$I_{\text{DS}} = K \left[\left(V_{\text{G}} + \frac{RT}{nF \ln a_i} - V_{\text{T}}^* \right) - \frac{1}{2} V_{\text{DS}} \right]$$

式中 K 为与敏感器件有关的参数, V_{T}^* 为阈值电压, 其值由敏感器件与参比电极本性决定, V_{DS} 为漏源电压, V_{G} 为参比电极电压.

测试前将敏感器件在 10^{-2} M 氯化钾溶液中浸泡活化 0.5 h, 再用去离子水洗至空白, 电位值恒定时就可进行测试.

结果与讨论

一、响应功能

氯化钾配制的钾离子标准溶液, 其活度系数由 Debye-Hückel 公式计算.

参比电极用饱和甘汞电极, 0.1 M 醋酸锂加琼脂为盐桥, 测试结果如图 2 所示. 敏感器件响应范围为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ M KCl}$, 根据 IUPAC 推荐的方法测得检测限为 $3 \times 10^{-5} \text{ M}$. 在 25°C 时, 响应斜率为 55 mV/pK .

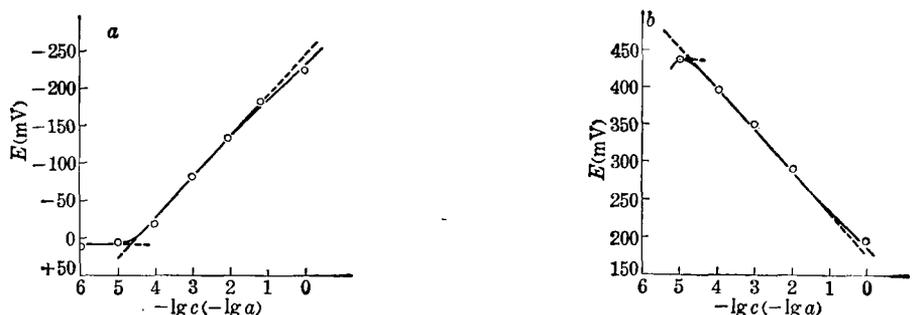


图 2 敏感器件的响应功能

(Potential responses of ISFET device)

浓度——, 活度……

a: 含冠醚 1 的敏感器件 (No. 1) (Device No. 1 with crown 1), $I_{\text{DS}} = 97 \mu\text{A}$, $V_{\text{DS}} = 44 \text{ mV}$

b: 含冠醚 2 的敏感器件 (No. 11) (Device No. 11 with crown 2), $I_{\text{DS}} = 35 \mu\text{A}$, $V_{\text{DS}} = 220 \text{ mV}$

Ag-AgCl 为参比电极,不用盐桥,将敏感器件与参比电极封装在一起组成敏感探头,直接放入氯化钾标准溶液中,其测试结果如表 1,图 3 所示。电极响应范围均为 $1 \times 10^{-4} \sim 1 \text{ M KCl}$,检测限为 5×10^{-5} 。在 25°C 时响应斜率为 100 mV/pK 。

表 1 敏感器件的响应功能
(Potential responses of ISFET device)

$C_{\text{K}^+} (\text{M})$	$a_{\text{K}^+} (\text{M})$	敏感器件电位 (Device potential) (mV, 25°C)					
		含冠醚 1			含冠醚 2		
		器件编号 (Serial No. of device)					
		1	2	4	7	11	18
1×10^{-5}	9.96×10^{-6}	384	37	169	135	499	493
1×10^{-4}	9.85×10^{-5}	291	0	125	95	448	441
1×10^{-3}	9.64×10^{-4}	180	-71	34	-9	337	341
1×10^{-2}	8.98×10^{-3}	70	-164	-61	-94	232	247
1×10^{-1}	7.52×10^{-2}	-26	-270	-117	-198	113	120
1×10^0	6.06×10^{-1}	-116	-331	-242	-275	40	60
$I_{\text{DS}} (\mu\text{A})$		105	75	135	85	35	40
斜率 (mV/pK) (Slope)	作图法 (Graphic method)	105.6	90.0	100.6	96.1	109.8	99.8

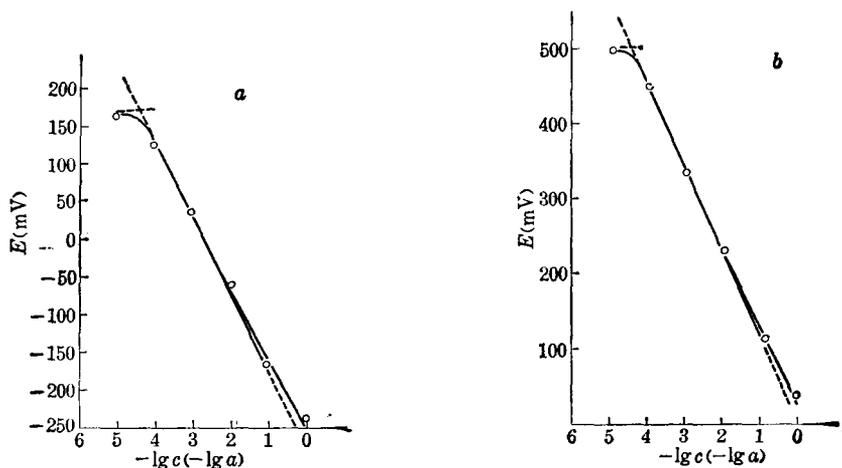


图 3 敏感器件的响应功能
(Potential responses of ISFET device)

浓度——, 活度……

- a: 含冠醚 1 的敏感器件 (No. 4) (Device No. 4 with crown 1), $I_{\text{DS}} = 135 \mu\text{A}$, $V_{\text{DS}} = 243 \text{ mV}$;
b: 含冠醚 2 的敏感器件 (No. 11) (Device No. 11 with crown 2), $I_{\text{DS}} = 85 \mu\text{A}$, $V_{\text{DS}} = 200 \text{ mV}$

二、适用的 pH 范围

采用饱和甘汞电极作参比电极,用盐酸或氢氧化锂溶液调节试液的 pH 值。当钾离

子浓度为 $10^{-2} M$ 时, 测试结果如图 4 所示, 适用的 pH 范围为 4~10.

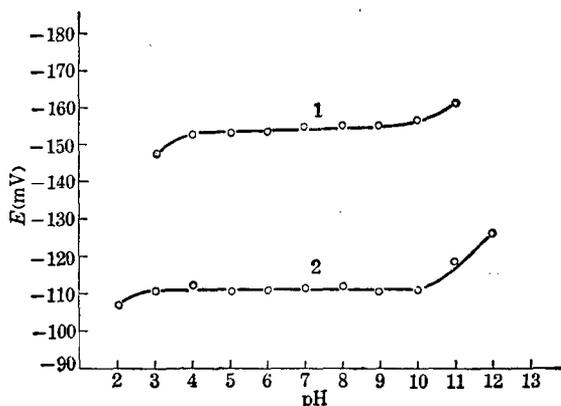


图 4 pH 对敏感器件响应的影响

(Effect of pH on potential response of ISFET device)

1—含冠醚 1 的敏感器件 (No. 4), $I_{DS}=58 \mu A$,
 $10^{-2} MKCl$, 参比电极: SCE; 2—含冠醚 2 的
 敏感器件 (No. 18), $I_{DS}=25 \mu A$, $10^{-2} MKCl$,
 参比电极: SCE

液中测定后, 再放入 $10^{-1} M$ 钾离子溶液重复测试数次电位都在 $\pm 1 mV$ 波动. 将敏感器件放在不同的 pH 对 $10^{-2} M$ 钾离子溶液中反复测定, 前后两次电位数值完全相同. 敏感器件的响应时间都较快, 一般都在 $10 \sim 30 s$ 之间.

有几个敏感器件经反复测试已半年以上, 仍有较好的响应功能, 达到了用含冠醚 2 作的钾离子选择电极使用寿命为半年左右的水平^[7]. 另外由于敏感器件活性物质的 PVC 膜是用涂层的方法, 因而容易修复, 从而延长了敏感器件的使用寿命.

三、电位选择系数

采用饱和甘汞电极为参比电极, 用混合溶液法固定钠离子的浓度为 $10^{-2} M$, 改变钾离子的浓度, 测定敏感器件对钠离子的电位选择系数分别为:

$$K_{K^+Na^+} = a_{K^+}/a_{Na^+} \approx 10^{-8.8}/10^{-2} \\ = 1.5 \times 10^{-2};$$

含冠醚 2 为活性物质的敏感器件

$$K_{K^+Na^+} = a_{K^+}/a_{Na^+} \approx 10^{-4.5}/10^{-2} \\ = 3.16 \times 10^{-3}.$$

该敏感器件的电位选择系数已达到同种冠醚化合物的 PVC 膜钾电极电位选择系数 3.0×10^{-3} ^[7].

四、响应时间, 重现性和使用寿命

把敏感器件放入 $10^{-3} M$ 钾离子溶

参 考 文 献

- [1] P. Bergred, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-17, 70 (1970).
- [2] S. D. Moss, C. C. Johnson, J. Janata, *IEEE Trans. Biomed. Eng.* BME-25, 49 (1978).
- [3] S. D. Moss, J. Janata, C. C. Johnson, *Anal. Chem.* **47**, 2238 (1975).
- [4] R. P. Buck, D. E. Hacklman, *ibid.* **49**, 2315 (1977).
- [5] H. Abe, M. Esash, T. Matsuo, *IEEE Trans. Electron. Devices*, ED-26, 1939 (1979).
- [6] 方培生, 黄强, *西安交通大学学报* **16**, 77 (1982).
- [7] 中国科学院兰州化学物理研究所三室二组, 中国科学院青海盐湖研究所三室电极组, *分析化学* **7**, 20 (1979).

DEVELOPMENT OF THE POTASSIUM ION SENSITIVE SEMICONDUCTOR DEVICE

HUANG QIANG* FANG PEI-SHENG
(*Xi'an Jiaotong University*)

ABSTRACT

The behaviours of the semiconductor device with two crown ethers coated on Al_2O_3 gate surface were studied. Using the Ag-AgCl electrode as reference one can seal the reference electrode together with the semiconductor device. So it is possible to reduce the size of the device, and it will be easier and more convenient to operate.

Two kinds of devices exhibited a linear response to potassium ion within the concentration range of $1 \times 10^{-4} \sim 1M$ KCl. Their calibration plots had a slope of 55 mV per activity decade at 25°C. Potentiometric selectivity coefficients of K^+ to Na^+ for the two kinds of devices were 1.5×10^{-2} (Crown 1) and 3.16×10^{-3} (Crown 2) respectively.