

扫描电化学显微镜检测电路的研制*

伍海龙¹, 张玉林¹, 崔 蕾¹, 张 欣²

(1. 山东大学 控制科学与工程学院, 山东 济南 250061;

2. 长春工程学院 电气与信息工程学院, 吉林 长春 130012)

摘 要: 采用恒电位仪和仪用放大器设计了一个微电流检测电路, 可以有效地将微电流放大输出为模数转换器能够识别的电压信号。该电路性能稳定, 非线性误差为 $\pm 2.4\%$, 也可以应用于其他微电流检测领域。

关键词: 扫描电化学显微镜 微电流检测 恒电位仪

扫描电化学显微镜 SECM (Scanning Electro Chemical Microscopy) 是上世纪八十年代末由 A.J.Bard 提出和发展起来的一种电化学现场检测新技术。它是基于上世纪七十年代末超微圆盘电极(UME)及八十年代初扫描隧道显微镜(STM)而产生的, 目前分辨率为 100 纳米级, 介于普通光学显微镜与 STM 之间。SECM 技术驱动非常小的电极(探针)在靠近样品处进行扫描, 样品可以是金属、半导体、高分子、生物基底等材料。由于 SECM 具有化学灵敏性, 可测量微区内物质氧化或还原所给出的电化学电流, 从而获得对应的微区电化学的相关信息。设计检测电路的目的就是检测该化学电流, 从而获得样品的相关信息。

由于所测的电化学电流信号非常微弱, 容易淹没在各种噪声中, 从而使采集识别很困难。本文采用恒电位仪和仪用放大器设计了一个检测电路, 有效地将微电流放大输出为模数转换器可以识别的电压信号。

1 SECM 实验装置及检测的工作原理

SECM 实验装置主要由电化学部分、压电定位仪和计算机等部分构成, 如图 1 所示。压电定位仪用于精确控制、操作探针和基底位置。计算机通过 USB 接口控制操作、获取和分析样品数据。电化学部分包括电解池、探针、基底、各种电极和双恒电位仪, 通过电流位置对应关系标定基底形貌。作为探针的 UME 被固定在压电位置仪上, 样品(即基底)被固定在电解池的底部, 电解池固定在一个很稳定的平台上。通过微电流检测部分测量电化学池中的反应电流。最后数据通过接口传入计算机从而得到基底的图像。

SECM 检测一般在三电极或四电极模式下进行, UME 探针作为工作电极(WE), 由恒电位仪控制其与参比电极之间的电位。样品可被极化作为第二个工作电极。探针和基底均处于含有电化学活性中介体 R(如可氧化物质)

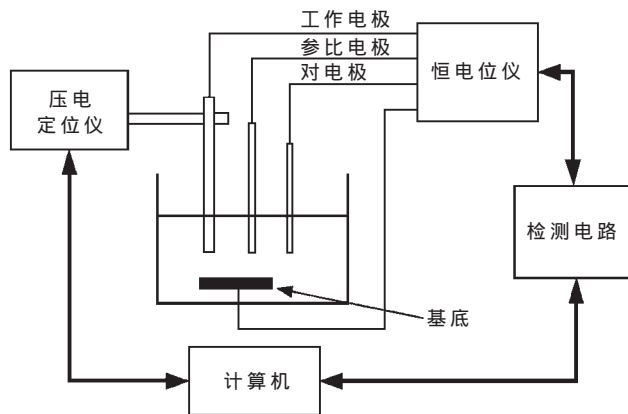


图 1 SECM 仪器结构图

的溶液中, 当探针上所加的电位足够正时, R 在探针上所发生的氧化反应仅由溶液的扩散所控制。当探针离基底很远时, 探针上的稳态扩散电流 $i_{T\infty}$ 由式(1)确定:

$$i_{T\infty} = 4nFD_R C_R a \quad (1)$$

式中: n 为电子交换数, F 为法拉第常数, D_R 为 R 的扩散系数, C_R 为 R 的浓度, a 为探针半径。

当探针逐渐接近基底, 其间距 $d < 5a$ 时, 探针上的电流 i_T 将随着基底性质的不同和 d 的变化而发生变化。当探针在基底表面上进行恒高度扫描时, 探针上 i_T 的变化就可以提供基底的形貌和相应的电化学信息。

2 恒电位仪检测原理

恒电位仪是 SECM 检测电路的核心部分, 主要靠深度电压负反馈原理实现。利用运放控制探针和参比电极之间的电位, 使得该电位保持恒定, 不受电化学池中电流变化的影响; 在产生电化学反应时, 通过测量探针和电极之间的电流 i_T 获得样品信息。图 2 为恒电位仪原理图, 图中 A1 是反向控制放大器, 工作电极的电位由 A3

* 基金项目: 国家自然科学基金重大研究计划资助项目(90307003); 山东省自然科学基金资助项目(Y2003G03); 国家自然科学基金资助项目(10572078)

保持在虚地状态,故工作电极相对于参比电极的电位为 $+U_0$ 。参比电极处于反馈回路中,但恒电位仪的输入电流不能大到足以极化这一电极,可以在反馈回路中加入电压跟随器 A2 达到阻抗匹配。A3 和 R_f 作为电流-电压变换单元进行电流检测,其优点是电流检测灵敏度高,能达到 $10^{-14} \sim 10^{-15} \text{A}$ 。对于理想放大器,输出电压正比于输出电流,即:

$$E_{out} = i_T R_f \quad (2)$$

实际应用中的运放要复杂得多,因为制造工艺等的影响,放大器的增益为有限值,会产生输入失调电压、偏置电流等。因此输入输出不可能为完全正比关系,需要对电路做进一步的改进。

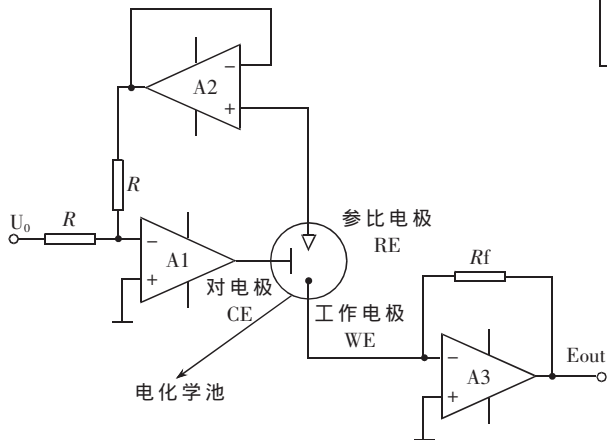


图2 恒电位仪原理图

3 信号检测与放大电路

在实际应用中,微电流检测的灵敏度与反馈电阻 R_f 有关。因为所测电流一般在 $\text{pA} \sim \text{nA}$ 之间,故要求反馈电阻在至少兆欧级以上,这样大的阻值势必影响运放的稳定性。因此对上述电路进行了改进,如图3所示。在控制放大器的反馈回路中放置一反馈电阻 R_f 来测量电流信号,并将 R_f 两端电压差动输入到测量放大器 A3 进行信号放大,这样 R_f 不必选得很大。为了方便实验,在线性近似条件下电化学池可等效为电阻 R_s 和 R_u ,其中 R_s 为参比电极和对电极之间的溶液电阻; R_u 为参比电极和工作电极之间的未补偿电阻。

反馈控制放大器 A1 选用 OP07,电压跟随器 A2 采用 LF357,其输入阻抗能达到 $10^{12} \Omega$,可满足参比电极对放大器高输入阻抗的要求。A3 选用 AD524,双电源供电,具有共模抑制比高、非线性误差小、输入阻抗高、低噪声、低失调电压和失调电压漂移等特点。数据放大器 AD524 可以不外接元件,仅对 RG2 与 G10、G100、G1000 引脚进行不同组合连接即可获得 10、100、1000 的不同固定增益。使用 AD524 作为前置放大器,其优良的性能

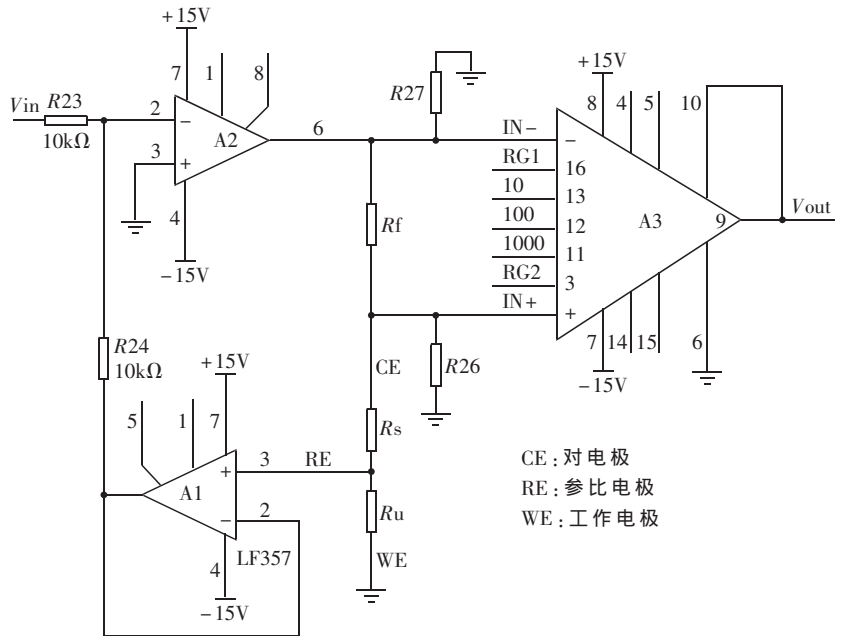


图3 改进后的电路

可保证电路的精度与稳定性。

AD524 的电压输出计算公式与电化学池电流的计算公式可表示为:

$$V_{out} = G \times i_T \times R_f = G \times \frac{V_{in}}{R_u} \times R_f \quad (3)$$

其中: G 为 AD524 增益; i_T 为 SECM 探针上的电流即所测电流; V_{in} 为恒电位器输入电压,即电化学池中工作电极相对于参比电极的电压。

另外,电路中所用电阻需选择温度特性与频率特性均较好的低噪声高精度金属膜电阻;电容需选择低噪声电容;信号输入线采用尽量短的屏蔽电缆。

4 实验结果及分析

SECM 检测电路采用图3所示的改进后的电路。运放电源由直流稳压电源提供。数字电源给出所需电压,采用数字电压表做观测仪器。给定输入值 V_{in} ,分别测量以下电压值:电化学池中工作电极相对于参比电极的电压,在理论上应与程控电源所给定的电压 V_{in} 相等,要求这个电压能够精确、快速地跟随给定电压;AD524 的电压输出值 V_{out} 。

经过对实验数据进行分析得出以下结论:

(1)在给定输入电位下,恒电位仪能控制工作电极在给定电位上,实际相对误差不大于 1.6%。

(2)用 Matlab 分析,以 AD524 电压输出理论值连线作为拟合直线,如图4所示。

当 $G=1, R_s=10\text{k}\Omega, R_u=1\text{M}\Omega$ 时,非线性误差(线性度) $e_f = \pm 1.2\%$;

当 $G=100, R_s=100\text{k}\Omega, R_u=10\text{M}\Omega$ 时,非线性误差(线性度) $e_f = \pm 2.4\%$ 。

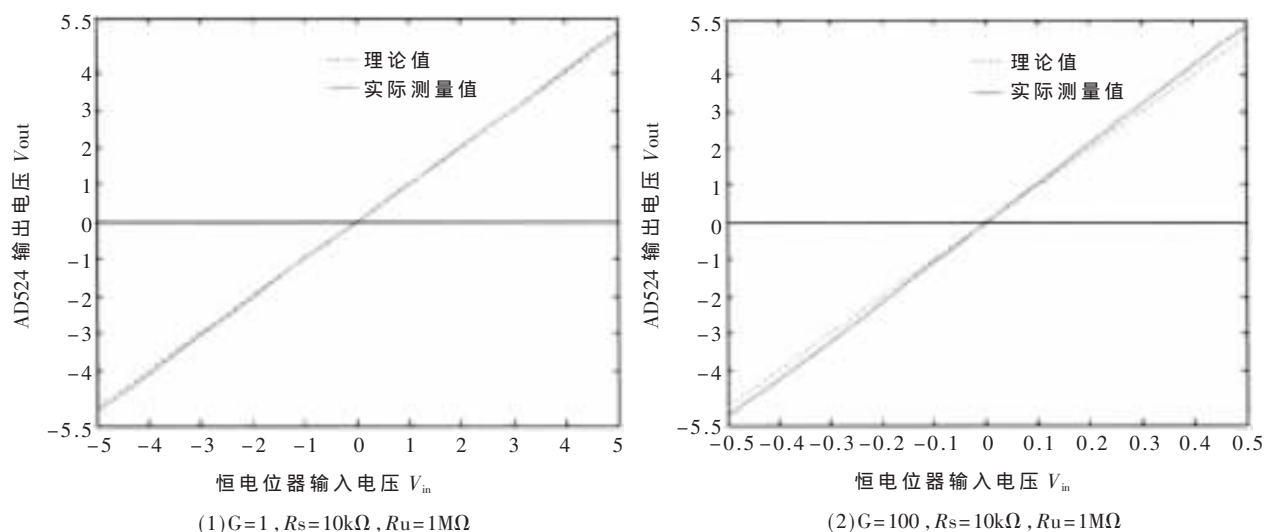


图 4 电压输出实测值与理论值对比图

综上所述,本文所设计的检测电路性能稳定,信号放大后的电压精度高、稳定性好、范围大,在实验测试中取得了较好的效果,可有效实现扫描电化学显微镜对微电流信号的测量。另外,该电路也可以应用于其他微电流检测领域。

参考文献

- [1] 邵元华.扫描电化学显微镜及其最新进展.分析化学, 1999, (11)

- [2] 穆纪千,毛秉伟,卓向东等.扫描电化学显微镜-电子控制系统的研制.厦门大学学报(自然科学版), 1994, (S1)
- [3] 周红,夏勇,董献堆.电分析仪器中的微电流测量[J].分析仪器, 2000, (2)
- [4] 英国南安普顿电化学小组著,柳厚田,徐品弟译.电化学中的仪器方法[M].上海:复旦大学出版社, 1992.
- [5] 王立新,傅崇岗.pA 级微电流测量技术研究.仪表技术, 1999, (04)

(收稿日期: 2006-10-15)