

Físicas
T.D
421



UNIVERSITAT
DE VALÈNCIA



UNIVERSIDAD DE VALENCIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA ELECTRÓNICA

Desarrollo de una instrumentación electrónica para la
medida y caracterización de sensores electroquímicos
basados en ISFETs/MEMFETs: aplicación a la
determinación de aniones en agua

TESIS DOCTORAL

Presentada por:

Silvia Casans Berga

Valencia, Mayo 2002

UMI Number: U607762

All rights reserved

INFORMATION TO ALL USERS

The quality of this reproduction is dependent upon the quality of the copy submitted.

In the unlikely event that the author did not send a complete manuscript and there are missing pages, these will be noted. Also, if material had to be removed, a note will indicate the deletion.



UMI U607762

Published by ProQuest LLC 2014. Copyright in the Dissertation held by the Author.
Microform Edition © ProQuest LLC.

All rights reserved. This work is protected against
unauthorized copying under Title 17, United States Code.



ProQuest LLC
789 East Eisenhower Parkway
P.O. Box 1346
Ann Arbor, MI 48106-1346

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA
BIBLIOTECA CIÈNCIES

Nº Registre 20.031

DATA 9-XII-02

SIGNATURA Biologia

T.D 421 (Física)

Nº LIBIS: 120251592

25cm



UNIVERSIDAD DE VALENCIA
FACULTAD DE FÍSICA
Departamento de Ingeniería Electrónica
C/ Dr. Moliner, 50. 46100 - Burjassot (Valencia)

D. Diego Ramírez Muñoz y Dña. A. Edith Navarro Antón, Profesores Titulares de Universidad del Departamento de Ingeniería Electrónica de la Universidad de Valencia

HACEN CONSTAR:

- Que la Licenciada en Ciencias Físicas e Ingeniera en Electrónica Dña. Silvia Casans Berga ha realizado bajo su dirección el trabajo titulado *“Desarrollo de una instrumentación electrónica para la medida y caracterización de sensores electroquímicos basados en ISFETs/MEMFETs: aplicación a la determinación de aniones en agua”*, que se presenta en esta memoria para optar al grado de Doctora en Ingeniería Electrónica.
- Que autorizan la iniciación de los trámites oportunos de lectura de acuerdo a la normativa vigente.

Y para que así conste, firmamos el presente documento en Valencia a 20 de Mayo de 2002.

Fdo. Diego Ramírez Muñoz.
Profesor Titular de Universidad
Dpto. Ingeniería Electrónica
Universidad de Valencia.

Fdo. A. Edith Navarro Antón.
Profesora Titular de Universidad
Dpto. Ingeniería Electrónica
Universidad de Valencia.

Agradecimientos

Este trabajo, al igual que tantas otras tesis doctorales, ha sido un trabajo en el que ha colaborado mucha gente. Por ello quiero expresar mi agradecimiento a todas aquellas personas que de un modo u otro han hecho posible la realización del mismo.

En primer lugar a mi padre, al que nunca podré agradecer lo mucho que hizo por mí. También agradecer a mi madre, además de su esfuerzo, su apoyo incondicional durante la realización del trabajo que se presenta. A los dos, gracias por tanto a cambio de nada.

Quiero agradecer a mis directores de tesis, Edith Navarro y Diego Ramírez, su inestimable ayuda y apoyo, su experiencia y consejos han sido muy valiosos.

A los componentes del LEII, por orden alfabético: Juan Bautista, Enrique J. Dede, J. Miguel Espí, Vicente Esteve, Agustín Ferreres, Rafa García, José Jordán, Enrique Maset y Esteban Sanchis. En especial a Enrique J. Dede, cuyo apoyo y confianza en mí ha hecho posible que forme parte de su grupo de investigación.

También quiero expresar mi profundo agradecimiento a J. Miguel Espí y Arquímedes Salazar, por la ayuda prestada tanto a nivel laboral como personal. Su apoyo ha sido muy importante en este trabajo.

Al Grupo de Transductores Químicos del Departamento de Microsistemas y Tecnologías de Silicio del Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM) por su excelente trato durante mi estancia en el CNM y por darme la oportunidad de iniciar mi etapa investigadora en un tema tan interesante como el de los sensores químicos de estado sólido.

Muchas gracias también a Jaime Castelló por su ayuda técnica en la etapa inicial del trabajo y a Lola Sánchez por la ayuda prestada tanto a nivel administrativo como personal.

En cualquier trabajo de investigación tanto la ayuda técnica como el apoyo de los compañeros de trabajo es fundamental y en mi caso considero que lo he tenido todo.

No obstante, quiero resaltar la importancia de la familia y los amigos, si se carece de ello el trabajo puede convertirse en una tortura en momentos puntuales. Por circunstancias personales han sido dos años muy duros pero me siento afortunada porque durante ese tiempo he podido contar, como yo digo, con una segunda familia en la cual cada miembro ha aportado su granito de arena. Por ello no me olvido de todas aquellas personas que, a pesar de no intervenir de forma directa, han sido muy importantes a nivel personal. Sin ellas aunque hubiese tenido en mi mano todo el apoyo profesional estoy segura que no hubiese finalizado la tesis. Así pues, quiero dar las gracias:

A Rosa y Manolo por su inestimable apoyo y entrega, ellos han sido los pilares de esta pequeña familia.

A Javi, especialista en convertir cualquier problema en una insignificancia. Gracias a él he aprendido a sacar el máximo provecho de cualquier situación, ha estado conmigo en todo momento y me ha hecho reír en las situaciones más difíciles.

A mis mejores amigas: Amparo, Marisa y Mati, que siempre han confiado en mí y han estado a mi lado. Su apoyo ha sido incondicional pudiendo contar con ellas 24 h al día durante 7 días a la semana, creo que no se puede pedir más.

A Rafa, con quien he compartido muy buenos momentos, por sus ánimos y apoyo en los momentos difíciles.

A Emilio, el pequeño de la familia, con quien he compartido muchas horas de laboratorio y ha contribuido a hacer más llevadero el trabajo diario.

Y por último a Oscar, que a pesar de llevar poco tiempo con nosotros no ha dudado en echar una mano cuando ha sido necesario.

No hay palabras que puedan expresar mi gratitud hacia vosotros.

vii

A mis padres

A Manolo y Rosa

A Vicente y Manoli

Resumen

Los ISFETs (Ion sensitive Field Effect Transistors) son sensores químicos de estado sólido aplicados a la medida de pH. Este tipo de sensores ofrece notables ventajas frente a los electrodos de pH convencionales. Por una parte permiten su almacenamiento en seco sin que por ello pierdan sus propiedades y por otra parte son más robustos, pequeños y baratos. No obstante no todo son ventajas, se trata de sensores que todavía requieren ser investigados. A pesar de ser introducidos en los años 70 su desarrollo ha sido relativamente lento principalmente por una razón. Son sensores cuya caracterización sólo es posible si se combinan diversas disciplinas, como son: química, microelectrónica, estado sólido y acondicionamiento eléctrico de su respuesta. La combinación de todas ellas es una tarea compleja puesto que son áreas de conocimiento bien diferenciadas.

Los métodos de acondicionamiento han permanecido en cierto modo estancados dando prioridad al desarrollo del sensor pero ello no ha impedido la utilización de los mismos. Por lo general su uso en aplicaciones como el control de la calidad de los alimentos, biomedicina, agricultura... es satisfactoria. Los principales inconvenientes que hacen que su acondicionamiento electrónico sea complejo son: las derivas temporales, la histéresis y la dependencia térmica. Las soluciones adoptadas para evitar estos inconvenientes son por una parte disponer de un sistema FIA (Flow Injection Analysis) donde el proceso de medida está totalmente automatizado o bien calibrar el sensor cada vez que se realiza una medida. También pueden encontrarse en el ámbito comercial instrumentos medidores de pH basados en sensores ISFETs, en ellos el fabricante proporciona los parámetros característicos del sensor para realizar la compensación por software utilizando microprocesadores.

El principal objetivo del trabajo que se presenta consiste en mejorar el método de acondicionamiento, ello implica conocer el comportamiento general de estos sensores. Todas las publicaciones consultadas ponen de manifiesto que el comportamiento general de los sensores es el mismo aunque no por ello los resultados experimentales son válidos para todos, es decir el comportamiento del sensor puede variar dependiendo del proceso de fabricación. Así pues, en primer lugar se ha realizado un estudio detallado del comportamiento del sensor, abordando cada uno de los inconvenientes citados anteriormente. También se ha estudiado el tiempo de respuesta y la dependencia térmica de la sensibilidad. Su comportamiento puede resumirse en

x

los siguientes puntos:

- Las derivas temporales dependen del pH y la temperatura.
- La histéresis es consecuencia de las derivas temporales por tanto no tiene que considerarse como un inconveniente adicional.
- Encontrar la relación entre las derivas temporales y la temperatura para conseguir su compensación requiere realizar multitud de pruebas. Además éstas deberían repetirse para cada sensor. Los resultados obtenidos llevan a la conclusión de que se trata de una tarea compleja y probablemente sin garantías de conseguir una compensación óptima. Esto es debido a que su respuesta depende de la temperatura, salto de pH que se produzca, del pH de la solución en la que se encuentre sumergido e incluso de la historia del sensor.
- La dependencia térmica de la sensibilidad no puede generalizarse, es decir es necesario conocer a que tipo de aplicación se va a destinar el sensor.
- El tiempo de respuesta es mayor a medida que aumenta el pH de la solución. Además depende del tipo de aplicación a la que se destine el sensor.
- Se ha demostrado experimentalmente que no existe un punto de operación isotérmico que permita ignorar la influencia de la temperatura en la respuesta del sensor. Sí existe una zona para la cual, considerando el pH constante, la influencia de la temperatura es menor pero además dicha zona depende de la tensión de polarización aplicada al sensor. Por ello no es posible, sin un acondicionamiento de la señal, trabajar en la zona isotérmica ya que supondría mantener constante el pH y por tanto no sería útil para medir pH. Además habría que estudiar previamente cada sensor para polarizarlo con la tensión adecuada y demostrar que ese punto de operación no varía bajo otras condiciones del entorno. Por ejemplo, en el caso de que por cualquier motivo (descarga eléctrica, radiación electromagnética...) se desplazase su tensión umbral, la zona isotérmica se modificaría, lo cual haría que el estudio previo del sensor careciese de sentido.
- Se ha observado que el comportamiento del sensor para medios básicos no es repetitivo. Los resultados experimentales demuestran que no es posible utilizar el sensor bajo las mismas condiciones para medir todo el rango de pH.

Las características observadas ponen de manifiesto la complejidad que supone predecir con seguridad, bajo cualquier condición de trabajo, el comportamiento de este tipo de sensores. Sería necesario realizar multitud de pruebas que considerasen todas las condiciones de trabajo y aún así nunca se podría reproducir su comportamiento con total seguridad. Los resultados experimentales, derivados del estudio de

caracterización, han hecho posible desarrollar un nuevo método electrónico de acondicionamiento de la señal proporcionada por el sensor. El método de compensación se basa en la modificación continua de la tensión de polarización aplicada al sensor, dependiendo de la variación observada en su respuesta. La principal ventaja que aporta el nuevo método de compensación reside en que es totalmente independiente del sensor. Por tanto no se requiere estudiar previamente cada sensor para realizar un buen ajuste de la señal. Es decir, no necesita introducir ningún parámetro característico del sensor para realizar la compensación.

Para demostrar su validez se han estudiado dos aplicaciones muy concretas limitadas por los medios disponibles en el laboratorio y restringiendo el estudio a medios ácidos. La primera de ellas es equivalente a realizar medidas de campo, logrando un error de 0.1 unidades de pH (upH) y utilizando el sensor durante un máximo de 10 h. La segunda aplicación también está destinada a realizar medidas en continuo pero sin extraer el sensor de la solución, consiguiendo un error máximo de 0.06 upH en el intervalo [3,7]pH.

Además se ha realizado un estudio preliminar sobre la influencia de la radiación electromagnética de los teléfonos móviles sobre los sensores. Concluyendo que provocan un desplazamiento de su tensión umbral y determinando el modo de detectar si han estado o no sometidos a dicha radiación. Cabe destacar que el comportamiento observado frente a radiaciones electromagnéticas puede abrir un nuevo campo de aplicación utilizándolo como sensor de microondas.

Es imposible plantear la metodología general para acondicionar correctamente los sensores estudiados. Son muchos los parámetros que les pueden influir al igual que las aplicaciones de destino. No obstante se ha propuesto y verificado un nuevo método de acondicionamiento que es independiente tanto de los parámetros que pueden dar lugar a un mal funcionamiento como del sensor al que se aplique. La exactitud en la respuesta puede mejorarse si se acotan las condiciones de trabajo. Por tanto las características que deben conocerse de los sensores pertenecientes a una oblea para conseguir buena exactitud quedan muy reducidas. En primer lugar, estudiar el tiempo de respuesta del sensor. En segundo lugar, determinar el rango de variación térmica de la aplicación, si éste es pequeño puede ignorarse tal dependencia. De lo contrario hay que realizar un estudio de la dependencia térmica de la sensibilidad. Tan sólo son necesarias estas dos características, con ellas se puede establecer la exactitud en cada aplicación. Los resultados experimentales demuestran que no es posible exigir unas condiciones de medida y exactitud, siempre ocurrirá lo contrario. Es decir, conociendo la aplicación y estudiando el sensor bajo las condiciones de trabajo pertinentes se establecerá la exactitud de las medidas y éstas no podrán generalizarse para otro tipo de aplicación. El comportamiento del sensor está muy condicionado por las condiciones del entorno.

Índice General

1	Introducción	1
1.1	Objetivos	2
1.2	Contenido	4
2	Principios de funcionamiento	9
2.1	Estructuras	9
2.1.1	Estructura MOS	10
2.1.2	Estructura EOS	12
2.1.3	Estructura MEMFET (Membrane Field Effect Transistor)	12
2.2	Transistor MOSFET	14
2.3	Sensor químico de estado sólido: ISFET	18
2.4	Caracterización funcional del ISFET	23
2.4.1	Instrumentación asociada al sensor	25
2.5	Condiciones de polarización del ISFET	26
2.5.1	Tensión de puerta constante	27
2.5.2	Corriente constante	28
2.6	Inconvenientes de los ISFETs	29
2.6.1	Iluminación	29
2.6.2	Derivas temporales	30
2.6.3	Histéresis	31
2.6.4	Encapsulación	32
2.6.5	Electrodo de referencia	34
2.6.6	Temperatura	36
2.7	Dispositivos prácticos de medida	40
3	Metodología experimental, hardware	49
3.1	Diseño del circuito electrónico	49
3.2	Análisis de los circuitos tradicionales	51
3.3	Diseño e implementación de nuevos circuitos de polarización	58
3.4	Circuito de polarización: V_{ds} constante, I_{ds} variable	60
3.4.1	Elección de los componentes	63

3.4.2	Verificación experimental del circuito	65
3.5	Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables	65
3.5.1	Comportamiento ideal	68
3.5.2	Comportamiento real	73
3.5.3	Elección de los componentes	78
3.6	Circuito aplicado a la caracterización simultánea de varios sensores .	79
3.6.1	Elección de los componentes electrónicos	84
3.7	Comparación de circuitos tradicionales y nuevos	85
4	Metodología experimental, software	97
4.1	Sistema de instrumentación I	97
4.1.1	Hardware	98
4.1.2	Software	98
4.2	Sistema de instrumentación II	110
4.2.1	Hardware	110
4.2.2	Software	112
4.3	Sistema de instrumentación III	117
5	Estudio y control de los inconvenientes del sensor	119
5.1	Características de los sensores estudiados	119
5.1.1	Características técnicas	120
5.1.2	Características eléctricas	120
5.1.3	Características químicas	120
5.2	Estudio de las derivas temporales	121
5.3	Estudio de la histéresis	128
5.4	Estudio de la dependencia térmica	132
5.5	Conclusiones de los resultados obtenidos	146
5.6	Diseño de un nuevo método de acondicionamiento del sensor	147
5.7	Implementación del método de compensación	153
5.7.1	Hardware	154
5.7.2	Software	157
5.7.3	Limitaciones de la compensación	159
5.8	Aplicación de la compensación	160
5.9	Discusión	164
5.10	Estudio de la sensibilidad	166
5.10.1	Método de medida, 1 ^{era} aplicación.	166
5.10.2	Método de medida, 2 ^a aplicación.	175
5.10.3	Dependencia térmica de la sensibilidad	179
5.10.4	Discusión	182

ÍNDICE GENERAL

xv

6	Medidas reales	189
6.1	Aplicaciones	189
6.2	Medidas reales	191
6.3	Instrumento virtual aplicado a la medida de pH.	213
6.4	Discusión	215
7	Memfets	217
7.1	Membrana selectiva	217
7.2	Curva de transconductancia	219
7.3	Derivas temporales	222
7.4	Dependencia térmica	222
7.5	Conclusiones	227
8	Radiación	231
8.1	Efecto de las radiaciones electromagnéticas (EM) sobre componentes electrónicos	231
8.2	Uso simultáneo sensores-móviles	232
8.3	Sensores afectados	234
8.3.1	MEMFETs	234
8.3.2	ISFETs	237
8.4	Discusión	245
8.5	Conclusiones	246
9	Conclusiones	251
10	Trabajos futuros	259
11	Publicaciones	261
11.1	Patente solicitada	261
11.2	Congresos	261
11.3	Revistas	262
A	Medidas experimentales	263
B	Subrutinas del instrumento virtual	269
C	Esquemas eléctricos	277

Índice de Figuras

2.1	<i>Estructura MOS.</i>	10
2.2	<i>Diagrama de bandas de energía correspondiente a los estados de acumulación, depleción e inversión de una estructura MOS tipo p.</i>	11
2.3	<i>Estructura EOS dentro de un ISFET.</i>	13
2.4	<i>Estructura EOS, representación esquemática de la distribución de densidad de carga (a) y distribución de potencial (b) en las diferentes interfases [1].</i>	13
2.5	<i>Estructura de un MEMFET [1].</i>	15
2.6	<i>Estructura EOS, representación esquemática de la distribución de densidad de carga, capacidades equivalentes y distribución de potencial en las diferentes interfases [1].</i>	15
2.7	<i>Transistor NMOS.</i>	16
2.8	<i>Esquema eléctrico de la polarización básica de un ISFET.</i>	19
2.9	<i>Modelo de Gouy-Chapman-Stern aplicado a la interfase dieléctrico-electrólito [1].</i>	21
2.10	<i>Estructura básica de un ISFET y su circuito equivalente [5].</i>	27
2.11	<i>Respuesta temporal de un ISFET sometido a cambios bruscos de pH [5].</i>	32
2.12	<i>Par diferencial ISFET/REFET [39].</i>	35
2.13	<i>Coefficiente térmico de la tensión umbral de un ISFET frente a la concentración de sustancias dopantes, [9].</i>	39
3.1	<i>Circuito 1</i>	52
3.2	<i>Circuito 2</i>	53
3.3	<i>Circuito 3</i>	54
3.4	<i>Circuito 4</i>	56
3.5	<i>Circuito 5</i>	57
3.6	<i>Circuito 6</i>	58
3.7	<i>Circuito de polarización I_{ds} variable y V_{ds} constante, circuito 7.</i>	61
3.8	<i>Tensiones de referencia del circuito 7 donde se utiliza la referencia de tensión AD-581 para fijar V_r.</i>	61
3.9	<i>Configuración del circuito acondicionador 3.7 para la obtención de la sensibilidad, repetibilidad y respuesta temporal del sensor.</i>	66

3.10	<i>Resultados experimentales correspondientes a las curvas de transconductancia para distintos valores de pH.</i>	66
3.11	<i>Configuración del circuito acondicionador 3.7 para la obtención de la curva de transconductancia del sensor.</i>	68
3.12	<i>Diagrama de bloques del circuito de polarización I_{ds} y V_{ds} variables, circuito 8.</i>	69
3.13	<i>Circuito 8, I_{ds} y V_{ds}.</i>	70
3.14	<i>Tensiones de referencia del circuito 8, V_{r2} y V_{r3}.</i>	70
3.15	<i>Circuito real del bloque B, control V_{ds}.</i>	74
3.16	<i>Circuito real de las tensiones de referencia.</i>	76
3.17	<i>Circuito real del bloque C, control I_{ds}.</i>	76
3.18	<i>Errores experimentales de las corrientes, circuito 8. El error relativo máximo es del 0.4%.</i>	80
3.19	<i>Errores experimentales de la tensión V_{ds} aplicada al sensor, circuito 8. El error máximo relativo es del 0.7%.</i>	80
3.20	<i>Esquema eléctrico del circuito base para un único sensor.</i>	82
3.21	<i>Interconexión de las señales digitales (controladoras de los registros), registros de desplazamiento, conmutadores, sensores y tareas que realizan.</i>	86
3.22	<i>Circuitos de caracterización y acondicionamiento: A, B, C, D, E, G y H.</i>	90
4.1	<i>Banco de pruebas del primer sistema de instrumentación implementado, circuito de polarización V_{ds} constante e I_{ds} variable.</i>	99
4.2	<i>Banco de pruebas del primer sistema de instrumentación implementado, circuito de polarización V_{ds} constante e I_{ds} variable.</i>	99
4.3	<i>Banco de pruebas del primer sistema de instrumentación implementado, circuito de polarización V_{ds} constante e I_{ds} variable.</i>	99
4.4	<i>Diagrama de bloques del primer sistema de instrumentación, dmm: multímetro digital.</i>	100
4.5	<i>Panel frontal de la subrutina que permite ajustar el circuito acondicionador de temperatura.</i>	102
4.6	<i>Algoritmo para ajustar el circuito acondicionador de temperatura.</i>	102
4.7	<i>Interconexión de las subrutinas que forman parte del programa de ajuste del circuito acondicionador de temperatura, diagrama jerárquico.</i>	103
4.8	<i>Diagrama de flujo del programa de ajuste del circuito acondicionador de temperatura.</i>	103
4.9	<i>Panel frontal de la subrutina de ajuste del circuito acondicionador de pH.</i>	104
4.10	<i>Algoritmo para ajustar el circuito acondicionador de pH.</i>	105
4.11	<i>Panel frontal de la subrutina para obtener la sensibilidad del sensor.</i>	107
4.12	<i>Algoritmo del programa para obtener la sensibilidad del sensor.</i>	107
4.13	<i>Panel frontal de la subrutina que obtiene la curva de transconductancia.</i>	108
4.14	<i>Algoritmo del programa que obtiene la curva de transconductancia.</i>	108
4.15	<i>Panel frontal de la subrutina de estabilidad.</i>	109

ÍNDICE DE FIGURAS

4.16 Algoritmo del programa de estabilidad. 109

4.17 Banco de pruebas del sistema de instrumentación II. 111

4.18 Diagrama de bloques del sistema de instrumentación II. 112

4.19 Paneles frontales de los programas de control del sistema de instrumentación II. 113

4.20 Algoritmos de los programas de las subrutinas: Curva de transconductancia, control de las condiciones de polarización y estabilidad del sistema de instrumentación II. 114

4.21 Panel frontal de la subrutina que aplica el método de compensación. 115

4.22 Algoritmo de la subrutina de compensación del sistema de instrumentación II. 116

4.23 Diagrama de bloques y circuito prototipo del sistema de instrumentación aplicado a la caracterización simultánea de 8 sensores. 117

5.1 Resultados experimentales del sensor 1500-7-23 sumergido en una solución de pH4, protocolo A. 124

5.2 Resultados experimentales del sensor 1500-7-22 sumergido en una solución de pH7, protocolo A. 124

5.3 Resultados experimentales del sensor 1500-7-22 sumergido en una solución de pH9, protocolo A. 124

5.4 Resultados experimentales de los sensores 1500-7-[21-24-22] sumergidos en una solución de pH7 a 25° C. 125

5.5 Respuesta V_{gs} y corriente de puerta I_{gs} del sensor 1500-7-20 durante 23 h. 127

5.6 Respuesta del sensor 1500-7-22 sometido a cambios bruscos de pH, pH7 \Rightarrow pH4 \Rightarrow pH7 \Rightarrow pH9 \Rightarrow pH7, protocolo C. 129

5.7 Zoom de la zona central de la figura 5.6, (pH7). 129

5.8 Ciclo seguido en la prueba de histéresis: pH7 \Rightarrow pH4 \Rightarrow pH7 \Rightarrow pH9 \Rightarrow pH7 131

5.9 Derivas temporales de los sensores 1500-7-[22,23,24] a 10° C y 25° C. . . . 134

5.10 Respuesta del sensor frente al tiempo para distintas temperaturas, 12° C y 25° C, y distintos pHs; pH4, pH7 y pH9. 135

5.11 Representación de las derivas temporales frente al pH para temperaturas de 12° C y 25° C ($V_{ds} = 300 \mu A$, $I_{ds} = 75 \mu A$). 135

5.12 Respuesta del sensor 1500-7-24 cuando se somete a variaciones bruscas de pH y de temperatura durante 3 h. 138

5.13 Respuesta del sensor 1500-7-22 frente a cambios bruscos de temperatura, $\Delta T = 10^\circ C$ 140

5.14 Curvas de transconductancia, sometiendo el sensor a distintas temperaturas y tensiones de polarización. 144

5.15 Zoom de la figura 5.14 145

5.16 Variación de la curva de transconductancia cuando la tensión de polarización V_{ds} varía (50 mV, 200 mV y 500 mV) manteniendo el pH constante. 148

5.17 Variación de la curva de transconductancia cuando la tensión de polarización V_{ds} varía (50 mV, 200 mV y 500 mV) manteniendo el pH constante. 148

5.18	<i>Dependencia térmica de la curva de transconductancia, variación del coeficiente de temperatura de V_{gs}, $TC(V_{gs})$.</i>	152
5.19	<i>Esquema general de un sistema de control.</i>	153
5.20	<i>Esquema del sistema de control propuesto para estabilizar la respuesta del sensor.</i>	154
5.21	<i>Circuito de control para modificar la tensión de polarización, V_{ds}.</i>	155
5.22	<i>Rango de tensiones en los que se aplica el método de compensación.</i>	157
5.23	<i>Comparación de la respuesta típica del sensor con y sin aplicación del método de compensación.</i>	159
5.24	<i>Respuesta del sensor 1500-11-178 durante 2.2 h aplicando el método de compensación.</i>	160
5.25	<i>Respuesta del sensor 1500-7-22 sometido a la prueba de histéresis, $pH7 \rightarrow pH4 \rightarrow pH7 \rightarrow pH9 \rightarrow pH7$, aplicando el método de compensación.</i>	161
5.26	<i>Prueba de histéresis ($pH7 \leftrightarrow pH4$) durante 5 h, sensibilidad experimental media 55.15 (mV/pH)</i>	162
5.27	<i>Prueba de histéresis ($pH7 \leftrightarrow pH9$) durante 5 horas. Sensibilidad experimental media 52.48 (mV/pH)</i>	163
5.28	<i>Variación de la temperatura, $\Delta T \simeq 13^\circ C$, de la solución durante 30 min.</i>	165
5.29	<i>Variación de la tensión de control (V_c) durante 30 min.</i>	165
5.30	<i>Respuesta del sensor compensada, durante 30 min, ante cambios de temperatura.</i>	165
5.31	<i>Respuesta compensada del sensor ante cambios de pH durante 1 h. La sensibilidad es mayor para medios ácidos.</i>	167
5.32	<i>Sensibilidad del sensor 1500-11-180 sometido a cambios de pH en medios ácidos, $pH7$-$pH3$.</i>	170
5.33	<i>Perturbación generada en la extracción y secado con papel del sensor para diferentes valores de pH.</i>	172
5.34	<i>Respuesta del sensor ante cambios de pH y perturbaciones generadas por la extracción y secado en papel del sensor.</i>	173
5.35	<i>Zoom de la figura 5.34 correspondiente a una solución de $pH3$.</i>	174
5.36	<i>Sensibilidad del sensor considerando un tiempo de respuesta de 30 s.</i>	175
5.37	<i>Tiempo de respuesta frente a distintos pHs para el sensor 1500-11-174.</i>	177
5.38	<i>Tiempo de respuesta frente a distintos pHs para el sensor 1500-11-172.</i>	177
5.39	<i>Zoom de la figura 5.37 centrado en el intervalo $pH \in [4, 8]$.</i>	178
5.40	<i>Zoom de la figura 5.38 centrado en el intervalo $pH \in [4, 10]$.</i>	178
5.41	<i>Sensibilidad de 5 sensores para distintas temperaturas ($10^\circ C$, $20^\circ C$, $30^\circ C$), valores medios.</i>	180
5.42	<i>ΔS_{max} de 5 sensores para distintas temperaturas ($10^\circ C$, $20^\circ C$, $30^\circ C$).</i>	180
5.43	<i>Dependencia térmica de la sensibilidad.</i>	183
5.44	<i>Representación comparativa de la respuesta del sensor considerando un tiempo de respuesta t_m diferente al tiempo real de respuesta t_r.</i>	184

6.1	Gráfica comparativa de los resultados experimentales correspondientes al electrodo de pH y al sensor 1500-11-172.	193
6.2	Gráfica comparativa de los resultados experimentales correspondientes al electrodo de pH y al sensor 1500-11-169.	193
6.3	Respuesta del sensor y tensión de control V_c durante 75 min, sensor 1500-11-169.	195
6.4	Respuesta del sensor y tensión de control V_c durante 75 min, sensor 1500-11-172.	195
6.5	Respuesta del electrodo de pH e isfet 1500-11-170 durante 5 h y la variación temporal de la tensión de control V_c	199
6.6	Respuesta del electrodo de pH e isfet 1500-11-177 durante 5 horas y la variación temporal de la tensión de control V_c	200
6.7	Respuesta del electrodo de pH y el sensor 1500-11-177 en el rango $pH \in [3, 6.5]$, zoom de la figura 6.6.	201
6.8	Respuesta del electrodo de pH y el sensor 1500-11-177 en el rango $pH \in [5.5, 6.5]$, zoom de la figura 6.6.	203
6.9	Respuesta del electrodo de pH, el sensor 1500-11-170 y la tensión de control V_c durante 1 h.	205
6.10	Respuesta del electrodo de pH, el sensor 1500-11-170 y la tensión de control V_c durante 10 min, zoom de la figura 6.9.	206
6.11	Respuesta del electrodo de pH, el sensor 1500-11-170 y la tensión de control V_c durante 10 min, zoom de la figura 6.9.	207
6.12	Respuesta del electrodo de pH y el sensor 1500-11-170 durante 16 minutos, zoom de la figura 6.9	208
6.13	Respuesta típica de un sensor ante distintos cambios de pH.	208
6.14	Respuesta del sensor 1500-11-170, del electrodo de pH y la tensión de control V_c en medios ácidos.	210
6.15	Representación temporal de la respuesta del sensor, con y sin compensación térmica, del electrodo de pH, de la tensión de control V_c y el error absoluto, con y sin compensación térmica.	212
6.16	Panel frontal del pH-metro virtual.	214
6.17	Diagrama jerárquico de las subrutinas que componen el pH-metro virtual.	214
7.1	Curvas de transconductancia de tres memfets fabricados en el misma hornada (1293-8-XX) en una solución $10^{-3} M$ de NaCl, tensión de polarización 500 mV.	220
7.2	Desplazamiento de la tensión umbral del sensor Na25 (izquierda), correspondientes a concentraciones $10^{-1} M$ y $10^{-3} M$ de NaCl, y del sensor K21(derecha), correspondientes a concentraciones $10^{-1} M$ y $10^{-3} M$ de KCl.	221
7.3	Dependencia de la tensión de respuesta de los sensores Na25 (izquierda) y K21(derecha) frente a distintas tensiones de polarización, manteniendo la concentración de la solución constante.	221

7.4	<i>Variación temporal de la respuesta del sensor Na21 durante 15 min.</i>	222
7.5	<i>Variación de la respuesta del sensor Na25 frente a cambios progresivos de temperatura. Duración de la prueba, 90 min.</i>	224
7.6	<i>Respuesta del sensor, tensión de control V_c (modificación de la tensión de polarización) y variación térmica de la solución en la que se encuentra sumergido el sensor. Duración de la prueba, 20 min.</i>	225
7.7	<i>Perturbaciones observadas en la respuesta del sensor Na25 al extraerlo de la solución.</i>	226
7.8	<i>Perturbaciones observadas en la respuesta del sensor Na21 al extraerlo de la solución.</i>	226
8.1	<i>Perturbación generada por el uso del teléfono móvil sobre la respuesta del sensor Na25 sometido a la prueba de estabilidad, aplicando el método de compensación.</i>	233
8.2	<i>Respuesta del sensor Na25 sometido de nuevo a la prueba de estabilidad aplicando el método de compensación tras haber sido afectado por la radiación electromagnética.</i>	233
8.3	<i>Curvas de transconductancia de los sensores Na21, Na22 y Na25 tras ser afectados, de modo involuntario, por el uso de un teléfono móvil.</i>	235
8.4	<i>Curvas de transconductancia de los sensores Na21, Na22 y Na25 antes de utilizar el teléfono móvil.</i>	235
8.5	<i>Respuesta de los sensores Na21, Na22 y Na25 polarizados a 300 mV y 100 μA.</i>	236
8.6	<i>Curvas de transconductancia del sensor Na25 ante distintas concentraciones de NaCl y tensiones de polarización, 300 mV, 500 mV y 700 mV.</i>	236
8.7	<i>Respuesta temporal del sensor Na25 manteniendo la concentración de NaCl constante y modificando las condiciones de polarización.</i>	237
8.8	<i>Respuesta de dos sensores ISFET sometidos a la influencia de la radiación electromagnética.</i>	237
8.9	<i>Curvas de transconductancia del sensor 1500-11-170 sometido a radiación electromagnética ($t_0 = 0$ min, $t_1 = 1$ min, $t_2 = 20$ min, $t_3 = 30$ min, $t_4 = 45$ min, $t_5 = 60$ min).</i>	238
8.10	<i>Estabilidad del sensor 1500-11-170 sometido a distintos tiempos de radiación ultravioleta ($t_0 = 0$ min, $t_4 = 45$ min, $t_5 = 60$ min)</i>	239
8.11	<i>Estabilidad del sensor 1500-11-170 sometido a distintos tiempos de radiación ultravioleta ($t_4 = 45$ min, $t_5 = 60$ min)</i>	239
8.12	<i>Respuesta de los sensores 1500-7-176 y 1230-12-130 sometidos a igual tiempo de radiación electromagnética.</i>	240
8.13	<i>Curvas de transconductancia del sensor 1500-11-176 sometido de manera controlada a la radiación electromagnética generada por el uso del teléfono móvil y tras someterlo a radiación ultravioleta.</i>	241

8.14	<i>Estabilidad del sensor antes de utilizar el teléfono móvil, tras ser utilizado y tras ser irradiado con luz ultravioleta.</i>	241
8.15	<i>Modificación de la tensión umbral de los sensores 1500-11-174(izquierda) y 1500-11-177(derecha) producida al irradiar con luz ultravioleta, polarizados a 300 mV.</i>	242
8.16	<i>Modificación de la tensión umbral de dos sensores, 1500-11-178(izquierda), 1500-11-172(derecha), al utilizar el teléfono móvil y tras irradiar con luz ultravioleta, polarizados a 300 mV.</i>	243
8.17	<i>Estabilidad del sensor 1500-11-178 sometido a la radiación controlada de un teléfono móvil y tras ser irradiado.</i>	243
8.18	<i>Estabilidad del sensor 1500-11-172 sometido a la radiación controlada de un teléfono móvil y tras ser irradiado.</i>	244
8.19	<i>Modificación de la respuesta del sensor 1233-12-142 a medida que se somete a la radiación electromagnética de un teléfono móvil.</i>	244
A.1	<i>Circuito de polarización: tensión y corriente variables.</i>	263
B.1	<i>Diagrama jerárquico de las subrutinas que componen el pH-metro virtual. La subrutina "Adquiere datos ph, t y V_c.vi" es equivalente a la subrutina "Adquiere datos ph y t.vi".</i>	269
B.2	<i>Panel frontal de la subrutina "Aplica V_c y V_b.vi" desarrollada para controlar la tensión y corriente de polarización aplicada al sensor.</i>	270
B.3	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Aplica V_c y V_b.vi".</i>	270
B.4	<i>Panel frontal de la subrutina "Adquiere y almacena en array.vi" desarrollada para almacenar en un fichero los datos adquiridos y actualizar las gráficas.</i>	271
B.5	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Adquiere y almacena en array.vi".</i>	271
B.6	<i>Panel frontal de la subrutina "Compensación.vi" desarrollada para calcular la variación que debe producirse en la tensión de polarización y mantener la respuesta del sensor dentro del rango especificado.</i>	272
B.7	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Compensación.vi".</i>	272
B.8	<i>Panel frontal de la subrutina "Adquiere datos pH y T.vi" desarrollada para adquirir los datos experimentales y mostrarlos en el panel principal.</i>	273
B.9	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Adquiere datos pH y T.vi".</i>	273
B.10	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Adquiere datos pH y T.vi".</i>	274
B.11	<i>Panel frontal de la subrutina "Control V_c y V_b.vi" desarrollada para obtener el valor de V_c y V_b, dependiendo del valor de las resistencias del circuito.</i>	274
B.12	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Control V_c y V_b.vi".</i>	274
B.13	<i>Diagrama de flujo de la subrutina "Inicializa arrays X e Y.vi" desarrollada para inicializar las gráficas.</i>	275

B.14 Panel de la subrutina "Variables globales.vi" desarrollada para mantener el valor de todas las variables que son compartidas por distintas subrutinas.	275
B.15 Panel frontal de la subrutina "Instrumentos.vi"	276
B.16 Diagrama de flujo de la subrutina "Instrumentos.vi"	276

Índice de Tablas

2.1	<i>Coefficientes térmicos del pH para distintas soluciones [9].</i>	37
3.1	<i>Resultados experimentales correspondientes a una prueba de calibración. . .</i>	67
3.2	<i>Resultados experimentales correspondientes a una prueba de repetibilidad. .</i>	67
3.3	<i>Tabla de errores teóricos absolutos del circuito 3.13, implementado con los amplificadores operacionales TL084 y OPA128.</i>	79
3.4	<i>Configuraciones posibles del circuito de automatización propuesto.</i>	84
3.5	<i>Tabla comparativa de errores relativos, V_{ds}.</i>	87
3.6	<i>Tabla comparativa de errores relativos, I_{ds}.</i>	87
3.7	<i>Tabla comparativa ventajas-desventajas.</i>	91
3.8	<i>Tabla comparativa ventajas-desventajas.</i>	91
3.9	<i>Tabla comparativa ventajas-desventajas (* el circuito se puede automatizar pero imponen la condición de utilizar un electrodo de referencia por cada sensor.</i>	91
5.1	<i>Intervalos de variación de V_{gs}, correspondientes a cinco sensores, cuando han transcurrido 25, 50 y 100 min tras iniciar la prueba.</i>	123
5.2	<i>Derivas temporales en polarización continua para pH4 y pH9.</i>	127
5.3	<i>Resultados experimentales de la prueba de polarización continua, durante 9 días, del sensor 1500-7-20 bajo distintas condiciones de polarización, temperatura y pH.</i>	136
5.4	<i>Variaciones de V_{gs}, observadas en dos sensores sometidos a cambios bruscos de temperatura de 10° C.</i>	141
5.5	<i>Variación de la respuesta del sensor frente a distintos pHs y distintas tensiones de polarización, $I_{ds} = 100 \mu A$.</i>	151
5.6	<i>Sensibilidad del sensor frente a distintas condiciones de polarización, V_{ds}. .</i>	151
5.7	<i>Sensibilidad del sensor durante la prueba de histéresis pH7 ↔ pH4, durante 1 h y 55 min.</i>	162
5.8	<i>Variaciones máximas de la sensibilidad correspondientes a cinco sensores sometidos a distintos acondicionamientos.</i>	169
5.9	<i>Variaciones máximas de la sensibilidad para cinco sensores considerando un tiempo de respuesta de 30 s.</i>	175

5.10	<i>Coefficientes térmicos de la sensibilidad para cuatro sensores.</i>	182
6.1	<i>Valores de pH de sustancias comunes en nuestro entorno.</i>	190
6.2	<i>Características de las aplicaciones a las que se destinan los sensores memfets estudiados en este capítulo.</i>	190
6.3	<i>Errores absolutos máximos obtenidos en las pruebas de medida en continuo realizando un única calibración del sensor.</i>	194
6.4	<i>Condiciones en las que se ha realizado la prueba y error absoluto obtenido en dos sensores, 1500 – 11 – [177 – 170].</i>	197
6.5	<i>Condiciones en las que se ha realizado la prueba y errores absolutos máximos obtenidos del sensor 1500-11-170.</i>	204
6.6	<i>Errores absolutos teóricos cometidos ante un mismo cambio de pH considerando $S_m = 51 \text{ mV/pH}$ y $S_r = 52 \text{ mV/pH}$.</i>	209
6.7	<i>Máximo error absoluto cometido al realizar medidas en soluciones de $\text{pH} \in [3, 5.5]$, isfet 1500-11-170.</i>	209
6.8	<i>Error absoluto compensado cuando se produce un variación de temperatura de 10°C y 1°C, isfet 1500-11-170.</i>	213
A.1	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de V_{ds} y los errores absolutos y relativos.</i>	264
A.2	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{1es} y los errores absolutos y relativos.</i>	264
A.3	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{2es} y los errores absolutos y relativos.</i>	265
A.4	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_3 y los errores absolutos y relativos.</i>	265
A.5	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{ds} y los errores absolutos y relativos.</i>	266
A.6	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_4 y los errores absolutos y relativos.</i>	266
A.7	<i>Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{3es} y los errores absolutos y relativos.</i>	267

Capítulo 1

Introducción

Desde la década de los 80 hasta la actualidad existe un interés creciente en utilizar la tecnología de circuitos integrados con el fin de fabricar microsensores. El objetivo que se persigue es conseguir sensores de pequeño tamaño que ofrezcan ventajas frente a los utilizados tradicionalmente para detectar o medir determinadas propiedades físicas o químicas. Entre esos nuevos sensores se pueden citar los sensores ópticos, sensores de presión, acelerómetros y transductores térmicos. Todos ellos son relativamente sencillos de encapsular, no ha ocurrido lo mismo con el desarrollo de microsensores químicos. Por su propia naturaleza es necesario que estos sensores se expongan a medios hostiles. Aunque se han hecho muchos esfuerzos en su desarrollo sólo algunos de ellos son viables llegando a comercializarse, este es el caso de los sensores químicos de estado sólido conocidos como ISFETs (Transistores de Efecto de Campo Sensibles a Iones).

Las primeras publicaciones sobre dispositivos microelectrónicos para sensar iones fueron descritas por Bergveld en 1970, se trataba de un transistor de efecto de campo (FET) cuyo dieléctrico (óxido de silicio) de puerta se ponía en contacto directo con la solución acuosa. Se observó que el sensor respondía ante cambios de concentración del ion Na^+ (sodio) y cambios de concentración del ion H^+ (pH). A partir de ahí se inicio un estudio sobre el sensor con el fin de obtener un sensor químico estable, de hecho viendo que el óxido de silicio no era el material más adecuado por su inestabilidad, tiempo de vida y deriva en la respuesta se probó con nuevos dieléctricos como son el nitruro de silicio y el óxido de aluminio, obteniendo resultados mucho más satisfactorios [1].

A pesar de introducir estos sensores en la década de los 70 su desarrollo ha sido lento puesto que su conocimiento implica la participación de disciplinas tan distintas como son: tecnología de fabricación microelectrónica, química y acondicionamiento electrónico de la respuesta del sensor entre otras. La cooperación entre estas disciplinas no siempre es fácil por tratarse de áreas de conocimiento bien diferenciadas. No obstante en la actualidad son mucho más fiables aunque todavía

queda mucho por investigar y prueba de ello son las numerosas publicaciones fruto de las investigaciones llevadas a cabo con el fin de mejorar sus prestaciones, conocer sus limitaciones (derivadas temporales, dependencias térmicas...) y encontrar nuevos campos de aplicación.

Aunque se ha avanzado mucho en cuanto al conocimiento de su funcionamiento es importante seguir insistiendo en su mejora debido a que pueden aplicarse en numerosos campos como son la agricultura, medio ambiente, biomedicina, calidad de los alimentos, veterinaria.... De momento pocas empresas, como Honeywell(USA), Spectrum Technologies (USA), Sentron(USA)...., hacen posible su utilización a nivel comercial. No obstante desde el aspecto comercial su uso está limitado a la medida de pH. Otra línea de investigación, abierta gracias a la aparición de los sensores ISFETs, es la aplicación de la tecnología MOS para detectar otros iones lo cual contribuye a ampliar los campos de aplicación. Estos nuevos sensores se conocen como MEMFETs o CHEMFETs, su diferencia frente a los ISFETs se debe a que sobre la puerta del sensor se deposita una membrana orgánica. De este modo, con el estudio simultáneo de estos nuevos sensores se están obteniendo resultados satisfactorios en cuanto a la detección de otros iones lo cual abre nuevos campos de aplicación [2, 16]. Es importante destacar, como dato orientativo del futuro de estos nuevos sensores, que la demanda de éstos tiende a aumentar considerablemente en los próximos años, de hecho en la bibliografía consultada [17] consta que en el año 1988 se preveía una demanda de ocho millones de unidades y en el año 2000 la demanda prevista era de cuarenta millones para aplicaciones médicas.

1.1 Objetivos

La motivación de este trabajo es fruto de una estancia realizada durante cuatro meses en el Centro Nacional de Microelectrónica de Barcelona, concretamente en el grupo de Transductores Químicos del Departamento de Microsistemas y Tecnologías de Silicio del Instituto de Microelectrónica de Barcelona (IMB-CNM) . Durante dicha estancia tuve la oportunidad de adquirir los conocimientos básicos sobre los sensores químicos de estado sólido (ISFETs)totalmente desconocidos para mi hasta ese momento. Las tareas que se llevaron a cabo se describen a continuación:

- Se hizo una revisión bibliográfica sobre el funcionamiento, la caracterización y la instrumentación asociada a los ISFETs.
- Se aprendieron las técnicas de medida, sobre el equipo integrado desarrollado por el CNM, para la caracterización y análisis de los ISFETs.
- Se estudiaron las características voltampéricas de diferentes ISFETs.
- Se realizó un aprendizaje de la tecnología y técnica de encapsulado y de deposición de membranas selectivas sobre los sensores ISFETs, dando lugar a los

1.1. Objetivos

MEMFETs.

- Por último, se llevó a cabo un estudio de las características voltampéricas de MEMFETs con membrana de Cyclam.

Durante la estancia en el CNM, se comprobó cómo a pesar de tratarse de sensores introducidos en los años 70 su funcionamiento era complejo y todavía era necesario investigar su comportamiento. Como ya se ha indicado anteriormente es un sensor que necesita la plena cooperación de varias disciplinas para avanzar en su estudio, por mi formación solamente puedo estudiar el comportamiento del sensor desde el punto de vista electrónico. Así pues se consideró como una buena opción plantear la posibilidad de mejorar los circuitos de medida tradicionales y el acondicionamiento electrónico de la respuesta del sensor.

Los objetivos del trabajo que se presenta son los siguientes:

- Diseñar e implementar un circuito de caracterización que sea lo suficientemente flexible y fiable para garantizar la reproducibilidad de la respuesta del sensor. Este circuito debe formar parte de un sistema de instrumentación virtual de modo que el proceso de medida sea automático, garantizando la repetitibilidad de las pruebas de test y poder establecer la comparación pertinente de los resultados obtenidos bajo las mismas condiciones de trabajo.
- Implementado el sistema de instrumentación, el siguiente objetivo es estudiar el comportamiento del sensor. Este punto es muy importante porque aunque existen numerosas publicaciones, dedicadas al estudio del comportamiento de estos sensores y sus problemas asociados, no pueden generalizarse para todos los sensores. Todos los sensores tienen un comportamiento similar, como se verá en el capítulo 3, pero no se comportan exactamente igual y por tanto no puede establecerse un modelo general a partir de la respuesta de un ISFET. Si quieren aprovecharse al máximo las ventajas que ofrecen este tipo de sensores es necesario conocer su respuesta con la mayor precisión posible.
- Conocidas las limitaciones de los sensores, que forman parte de un determinado run, deben establecerse las condiciones necesarias o métodos adecuados para eliminar o minimizar, en la medida de lo posible, las limitaciones más importantes (derivadas temporales, histéresis y dependencia térmica).
- Una vez eliminadas las limitaciones mencionadas deben establecerse las condiciones de diseño para llevar a cabo dicha tarea.
- Partiendo de los puntos anteriores establecer las condiciones necesarias para realizar medidas con el sensor, es decir cómo adquirir la respuesta del sensor y las principales características que deben conocerse de su comportamiento,

en función de la aplicación para la cual quiera utilizarse. Este objetivo debe establecer claramente el método de medida con el fin de cometer el mínimo error en la adquisición de la respuesta del sensor.

- Aplicar el sistema de caracterización implementado a sensores MEMFETs sensibles a iones Na, K.
- Diseñar un nuevo sistema de instrumentación que permita la caracterización simultánea de ocho ISFETs. Su implementación es necesaria debido a que la investigación de estos sensores requiere muchas horas de test, un sistema de instrumentación que permita el estudio simultáneo de varios ISFETs se traduce en un ahorro de tiempo considerable.

1.2 Contenido

El trabajo que se presenta lo componen diez capítulos cuyo contenido se expone brevemente a continuación:

Capítulo 2 Introduce los conceptos básicos asociados al sensor para entender su funcionamiento. En primer lugar se ha creído conveniente establecer las nociones básicas para conocer la diferencia que existe entre una estructura MOS (Metal - Óxido - Semiconductor) y una estructura EOS (Electrolito - Óxido - Semiconductor). En segundo lugar, debido a la analogía existente entre un transistor de efecto de campo (MOSFET) y el sensor estudiado (ISFET), se explican ambos dispositivos. Posteriormente se realiza un análisis sobre los métodos de polarizar los sensores. Por último, se explica cual es el modo más adecuado de polarizar el sensor y sus limitaciones que hasta el momento están impidiendo, en cierto modo, su rápida introducción a nivel comercial.

Capítulo 3 Explica el desarrollo experimental que se ha seguido en la realización del trabajo relacionado con el hardware o acondicionamiento de la señal proporcionada por el sensor. Incluye el diseño e implementación de nuevos circuitos electrónicos dedicados a la caracterización de sensores ISFETs. A su vez se analizan los circuitos de caracterización tradicionales enumerando ventajas y desventajas entre éstos así como los nuevos circuitos de caracterización. Por último, dentro de este bloque se presenta un sistema de automatización que hace posible la caracterización simultánea de varios ISFETs.

Capítulo 4 Este capítulo presenta los sistemas de instrumentación implementados. En él se muestran, sin entrar en detalle de programación, los algoritmos correspondientes a los programas desarrollados para llevar a cabo la caracterización automática de los sensores objeto de estudio. También se indican las características más relevantes de los instrumentos y dispositivos de medida utilizados.

1.2. Contenido

Capítulo 5 Presenta los resultados experimentales obtenidos en el estudio del comportamiento propio del sensor. Se analiza su comportamiento, concretamente se estudian: las derivas temporales, el fenómeno de la histéresis y la dependencia térmica. Con los resultados obtenidos se propone un método para anular o al menos disminuir dichos inconvenientes, mejorando el acondicionamiento de la respuesta del sensor. Por último se muestra el estudio experimental de la sensibilidad del sensor y su dependencia térmica.

Capítulo 6 Con las limitaciones más importantes controladas, la siguiente tarea es la de establecer un método de medida que aproveche al máximo las propiedades de los sensores estudiados. De este modo se establecen una serie de restricciones en el método de medida pero que son necesarias si quiere hacerse un uso correcto del sensor. Concretamente se han estudiado dos posibles aplicaciones, ambas limitadas a realizar pruebas en el laboratorio.

Capítulo 7 En los capítulos anteriores el estudio ha estado centrado en el sensor de nitruro de silicio (sensibles al pH) y su acondicionamiento, requisito básico para establecer las reglas de diseño del circuito acondicionador. En este capítulo se aplica la experiencia adquirida en la primera etapa a los sensores MEMFETs.

Capítulo 8 En este capítulo se muestran los resultados experimentales obtenidos en los que se pone de manifiesto de qué modo puede afectar la radiación emitida por los teléfonos móviles a los sensores y el modo de eliminar la perturbación que se genera en los mismos. Este capítulo, en principio, no formaba parte de los objetivos iniciales pero se ha considerado importante dar a conocer el efecto del uso de los teléfonos móviles debido a que la utilización de éstos es un hecho cotidiano y por tanto no puede ignorarse.

Capítulo 9 Expone las conclusiones y discusión de los resultados obtenidos en el estudio realizado.

Capítulo 10 A pesar de avanzar en el conocimiento de los sensores ISFETs es obvio que todavía queda mucho por hacer. Por falta de tiempo es imposible hacer un estudio más completo. No obstante en este capítulo, a raíz de los resultados experimentales, se plantea la posibilidad de realizar trabajos futuros.

Capítulo 11 En este capítulo se presentan las publicaciones derivadas de la investigación.

Anexos A: Circuito V_{ds} e I_{ds} constantes (errores teóricos/experimentales).

Anexos B: Subrutinas del pH-metro virtual.

Anexos C: Esquemas eléctricos.

Bibliografía

- [1] Sibbald, A.: *Recent Advances in Field-Effect Chemical Microsensors* Journal of Molecular Electronics vol.2 51-83 (1986).
- [2] Bergveld, P.; Sibbald, A.: *Analytical and biomedical applications of ion-selective field-effect transistors*. Ed. Elsevier, ISBN 0-444-42976-X (vol.23), 1988.
- [3] Caras, S.; Janata, J.: *Field Effect Transistor Sensitive to Penicillin*. Anal. Chem. 1980, 52, 1935-1937.
- [4] Jung, H.; Shin, J.; Sung, L.; Hakhyun, N.; Geun, S.; Strong, T. D.; Brown, R. B.: *Solid-state ion sensors with a liquid junction-free polymer membrane-based reference electrode for blood analysis*. Sensors and Actuators B 64 (2000) 8-14.
- [5] Jianguo, L.; Gaoxiang, L.: *Application of biosensors for diagnostic analysis and bioprocess monitoring*. Sensors and Actuators B 65 (2000) 26-31.
- [6] Poghosian, A; Schöning, M.J.; Schroth, P.; Simonis, A.; Lüth, H.: *An ISFET-based penicillin sensor with high sensitivity, low detection limit and long lifetime*. Sensors and Actuators B 3803 (2001) 1-8.
- [7] Tetsushi, S.; Michihiro, N.; Mototsugu, K.; Keioko, N.; Kaku, H.; Toshiro Sugiyama; Masahiro Asaka: *Immunological Helicobacter pylori urease analyzer based on ion-sensitive field effect transistor*. Sensors and Actuators B 67 (2000) 265-269.
- [8] Artigas, J.; Beltran, A.; Jiménez, C.; Baldi, A.; Mas, R.; Domínguez, C.; Alonso, J.: *Application of ion sensitive field effect transistor based sensors to soil analysis*. Computers and Electronics in Agriculture, 2000.
- [9] Birrell, S.J.; Hummel, J.W.; Peck, T.R.; Hoefft, R.G.: *Development and field testing of real-time soil nutrient sensors for precision fertilizer application*. <http://piked2.agn.uiuc.edu/extension/IFCAFIG/hummel.htm>

-
- [10] Birrell, S.J.; Hummel, J.W.: *Real-Time close-range sensors for soil attributes*. Fertilizer Conference Proceedings, Ch.17, [http:// 128.174.191.73/extension/ch17.htm](http://128.174.191.73/extension/ch17.htm). Illinois 1998.
- [11] Artigas J.; Beltran A.; Jiménez C.; Baldi A.; Mas R.; Domínguez C.; Alonso J.: *Development of a ISFET based analysis system for "in-situ" monitoring of soils*. 8th International Meeting on Chemical Sensors, 2000, pag. 62.
- [12] Poghossian, A; Baade, A.; Emons, H.; Schöning, M.J.: *Application of ISFETs for pH measurement in rain droplets*. Sensors and Actuators B 3821 (2001) 1-5.
- [13] A. Bratov et al.: *Ion-selective field effect transistor (ISFET)-based calcium ion sensor with photocured polyurethane membrane suitable for ionised calcium in milk*. Analytica Chimica Acta, vol.408, 2000, p.57-64.
- [14] N. Abramova, C. Jiménez, A. Bratov, C. Domínguez: *Application of Ion Selective Field Effect Transistors In Food Industry and Medicine*. 3ª Conferencia de Dispositivos Electrónicos 2001, p.105-108.
- [15] Oesch U.; Caras S.; Janata J.: *Field Effect Transistors Sensitive to Sodium and Ammonium Ions*. Anal. Chem. 1981, 53, p.1983-1986.
- [16] Moss S.; Janata J.; Curtis C.: *Potassium Ion-Sensitive Effect Transistor*. Anal. Chem. November 1975, vol. 47 no. 13.
- [17] W. Göpel, T.A. Jones, M. Kleitz, J. Lundström and T. Seiyama: *Chemical and biochemical Sensors. Part I*. Sensors, Vol.2. Ed.: VCH Publishers Inc. ISBN 3-527-26768-9 (1991).

Capítulo 2

Principios de funcionamiento

Los sensores químicos de estado sólido, conocidos como ISFETs, combinan los principios de la potenciometría con los de la amperometría. Esta afirmación es debida a su principio de funcionamiento: La circulación de una corriente eléctrica en un sustrato semiconductor se controla por la diferencia de potencial que se origina en la interfase entre el aislante del sensor y el líquido en el que se sumerge el sensor. Así pues, es posible obtener una respuesta eléctrica ante un estímulo químico. Se ha creído conveniente dedicar este capítulo a la introducción de las nociones fundamentales del ISFET, descripción química y física, con el fin de conocer los modelos que permiten explicar su funcionamiento, así como el modo correcto de polarizar el sensor para obtener una respuesta lineal en tensión frente a cambios de pH.

2.1 Estructuras

Los fenómenos que explican el funcionamiento de los ISFETs son complejos ya que intervienen procesos muy variados tanto físicos como químicos. El funcionamiento de estos sensores está relacionado con la distribución de cargas en la superficie de un semiconductor que explica el funcionamiento de la estructura MOS (Metal-Óxido-Semiconductor). La estructura MOS es la base de los transistores MOSFET, en ella tiene lugar el efecto de campo que permite la conducción de electrones en el dispositivo. Por tanto, es necesario establecer una comparación entre la estructura MOS y EOS (Electrólito-Óxido-Semiconductor) para entender el funcionamiento del sensor. Hace más de sesenta años que se empezaron a estudiar los dispositivos de efecto de campo, actualmente existen numerosas estructuras FET e igual número de procesos de fabricación. No obstante los principios de funcionamiento son comunes para todos ellos.

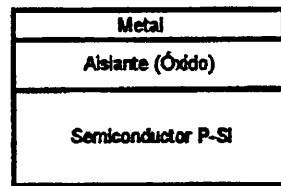


Figura 2.1: Estructura MOS.

2.1.1 Estructura MOS

El análisis de la capacidad de pequeña señal del sistema MOS ha sido de vital importancia para la investigación que ha conducido al estado actual del conocimiento del sistema MOS y de su tecnología. La unión de un semiconductor con un metal produce un intercambio de cargas en la interfase metal-semiconductor hasta alcanzar un estado de equilibrio donde las energías de Fermi del semiconductor y del metal se igualan [17]. En la estructura MOS (2.1), cuando el semiconductor es de tipo P, la aplicación de un potencial negativo sobre el metal lleva a provocar una acumulación de huecos en la interfase entre el semiconductor y el aislante (acumulación). La variación del potencial hasta valores positivos pequeños, provoca el vaciamiento de huecos en la interfase (vaciamiento). Cuando la tensión positiva es suficientemente alta, la densidad superficial de electrones puede superar la densidad de los huecos, como si se tratara de una región de tipo N. En este caso se dice que la superficie se ha invertido (inversión).

El diagrama de bandas de energía permite representar los estados de energía de los portadores de carga que se generan en un semiconductor, tipo P o tipo N. Los portadores de carga se incrementan al aumentar la temperatura de cero Kelvin hasta la temperatura ambiente. La figura 2.2 muestra los diagramas de bandas de energía correspondientes a los diferentes estados de polarización de la estructura MOS.

La función de Fermi especifica la probabilidad de que los estados disponibles con energía E puedan ser ocupados por un electrón. Matemáticamente la función de Fermi se define como:

$$f(E) = \frac{1}{1 + e^{\frac{E-E_F}{KT}}} \quad (2.1)$$

siendo

E_F , nivel o energía de Fermi.

K , constante de Boltzman.

2.1. Estructuras

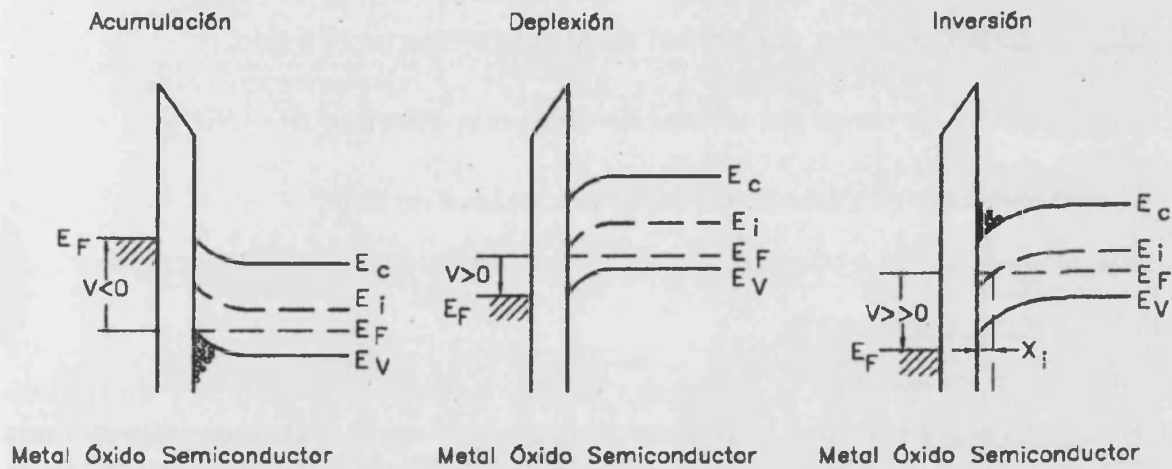


Figura 2.2: Diagrama de bandas de energía correspondiente a los estados de acumulación, depleción e inversión de una estructura MOS tipo p.

T , temperatura absoluta.

Para $E = E_F$, el nivel de Fermi es el valor de energía para el cual la función de Fermi vale 0.5, esto quiere decir que la probabilidad de que estados disponibles con energías superiores a E_F sean ocupados por electrones será menor de 0.5 y la probabilidad de que estados disponibles con energías inferiores a E_F estén ocupados por electrones será mayor de 0.5. El nivel intrínseco (E_i) es el nivel de Fermi para un semiconductor intrínseco. E_c y E_v son los niveles de energía mínimo y máximo de las bandas de conducción y valencia respectivamente, entre ambas se encuentra la banda de energía prohibida. En un semiconductor tipo P el nivel de Fermi se encuentra más cercano a la banda de valencia.

El potencial de bandas planas V_{FB} de la estructura MOS es el potencial para el que no hay campo eléctrico en la superficie del silicio y se expresa mediante la ecuación (2.2):

$$V_{FB} = \Phi_M - \Phi_{Si} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} \quad (2.2)$$

siendo

Φ_M , energía necesaria para que un electrón del metal pase a ocupar un nivel energético del vacío [17].

Φ_{Si} , energía necesaria para que un electrón del silicio pase a ocupar un nivel energético del vacío.

Q_{ox} , densidad de carga por unidad de área presente en el óxido.

Q_{ss} , densidad de carga por unidad de área en la interfase $Si - SiO_2$.

C_{ox} , capacidad de la estructura MOS por unidad de área.

2.1.2 Estructura EOS

La sustitución del metal de la estructura MOS por una solución iónica y un electrodo de referencia para cerrar el circuito da lugar a una nueva estructura denominada EOS, figura 2.3, cuyo comportamiento es similar al de una estructura MOS. En la figura 2.4 pueden distinguirse dos partes:

(a) Representación esquemática de la distribución de la densidad de carga que aparece en la zona de agotamiento (σ_{dep}), la capa de inversión (σ_n), estado de superficie (σ_{ss}), la superficie del óxido (σ_{ox}), absorbida en contacto con la solución (σ_a) y en la capa difusa (σ_d) de una estructura capacitiva tipo EOS.

(b) Distribución del potencial electrostático con respecto al sustrato del semiconductor (ϕ_{sc}): (ϕ_s) superficie del semiconductor, (ϕ_o) superficie del óxido, (ϕ_{sol}) solución.

Al aplicar un potencial al electrodo de referencia, la tensión de bandas planas queda modificada tal como indica la ecuación (2.3) [11].

$$V_{FB} = E_{ref} - \Psi_o + \chi_{el} - \Phi_{Si} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} \quad (2.3)$$

siendo

E_{ref} , tensión del electrodo de referencia.

Ψ_o , potencial en la interfase óxido-electrólito.

χ_{el} , potencial dipolar en la superficie del electrólito en la interfase con el óxido.

2.1.3 Estructura MEMFET (Membrane Field Effect Transistor)

La última estructura que debe tenerse en cuenta es la debida a la incorporación de una membrana orgánica sobre el dieléctrico de la estructura EOS quedando situada

2.1. Estructuras

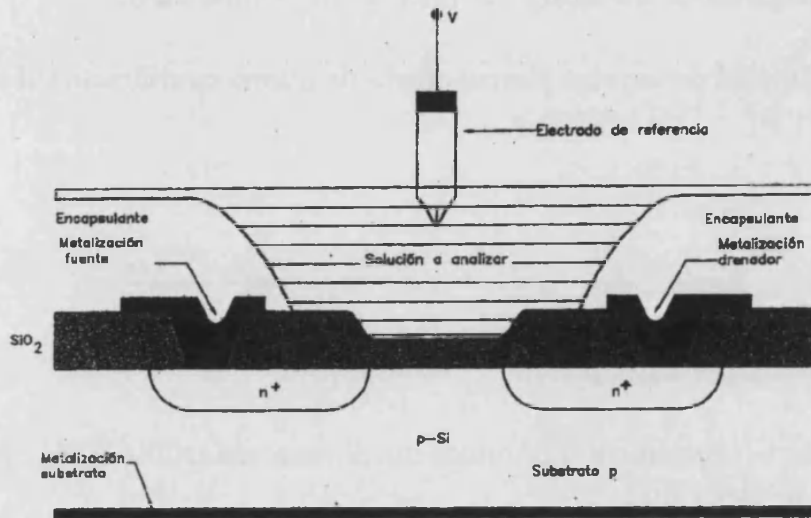


Figura 2.3: Estructura EOS dentro de un ISFET.

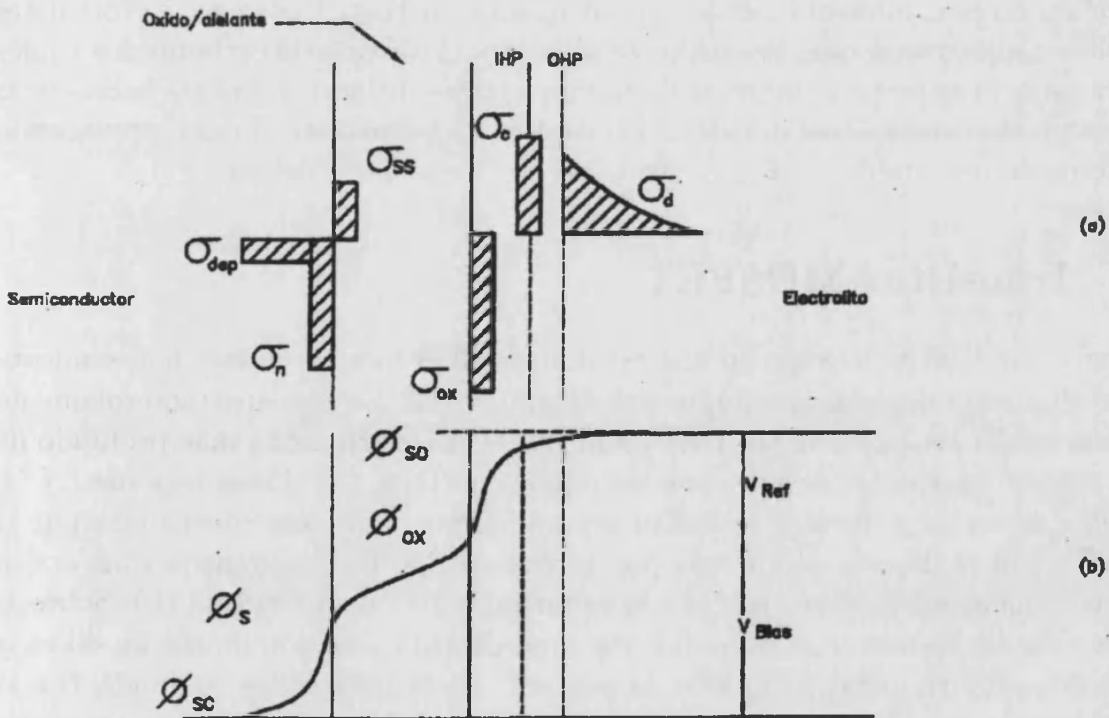


Figura 2.4: Estructura EOS, representación esquemática de la distribución de densidad de carga (a) y distribución de potencial (b) en las diferentes interfaces [1].

entre éste y el electrólito. La figura 2.5 ilustra este último caso.

Ahora el potencial de bandas planas queda de nuevo modificado tal como indica la ecuación (2.4) [1].

$$V_{FB} = E_{ref} - \Psi_m + \chi_{el} - \Phi_{Si} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} \quad (2.4)$$

siendo $\Psi_m = E_{m2} - E_{m1}$

donde E_{m2} es la tensión en la interfase membrana-electrólito y E_{m1} es la tensión de interfase óxido-electrólito.

El potencial E_{m1} generado en la interfase membrana-dieléctrico se considera constante, una vez estabilizado el sensor, de modo que no experimentará cambios apreciables debido a la presencia de distintas especies químicas. No obstante esta afirmación no es totalmente cierta como demostraron Fogt, Untereker y Norenberg [8]. Ellos demostraron que, los ácidos orgánicos y el dióxido de carbono, los cuales pueden estar presentes en sangre, se difundían a través de las membranas poliméricas provocando un cambio local del pH en la interfase dieléctrico-membrana, provocando de este modo un cambio en E_{m1} y por tanto en la respuesta del sensor.

2.2 Transistor MOSFET

Un transistor NMOS consiste en una estructura MOS con dos zonas en el semiconductor altamente dopadas con impurezas de tipo N, 6.2. En este apartado solamente se establecerán las bases de su funcionamiento. Un conocimiento más profundo de dicha estructura aparece expuesto en las referencias [3, 4, 17]. Estas regiones (N^+), llamadas drenador y fuente, se hallan separadas por una zona constituida por el substrato (silicio dopado débilmente por impurezas tipo P) denominada zona activa y cuyas dimensiones características son su anchura (W) y su longitud (L). Sobre la zona activa del transistor se deposita una capa delgada de óxido de silicio, sobre la que se deposita un metal (electrodo de puerta). En la zona activa es donde, con la adecuada polarización de puerta, se generará el canal de conducción que permitirá la conducción de corriente entre la fuente y el surtidor.

La aplicación de una tensión V_{GS} positiva y superior al potencial de bandas planas, V_{FB} , sobre el metal de la puerta del transistor MOS, creará una zona de inversión en la superficie del semiconductor, dando lugar a la formación de un canal N entre el drenador y la fuente. Al aplicar una diferencia de potencial V_{DS} entre

2.2. Transistor MOSFET

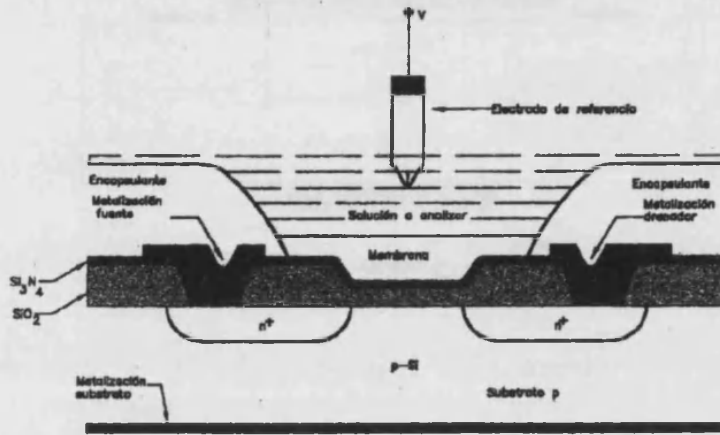


Figura 2.5: Estructura de un MEMFET [1].

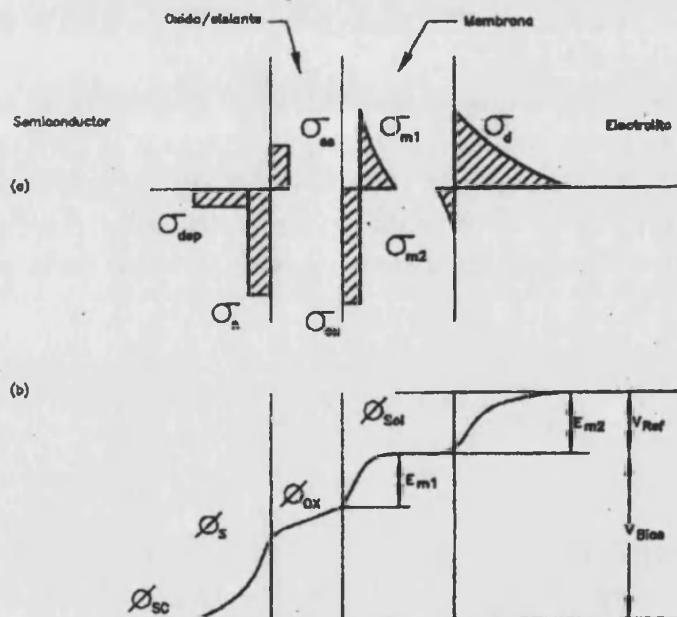


Figura 2.6: Estructura EOS, representaci3n esquemática de la distribuci3n de densidad de carga, capacidades equivalentes y distribuci3n de potencial en las diferentes interfaces [1].

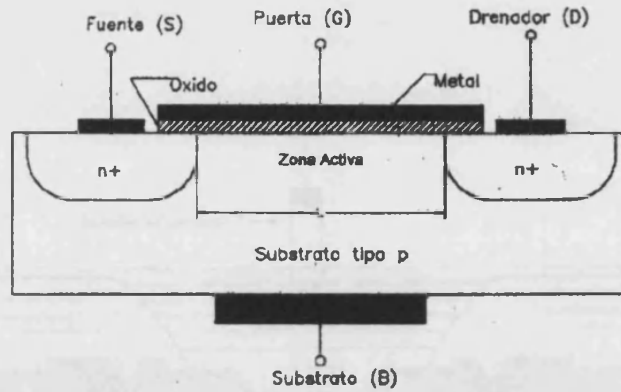


Figura 2.7: Transistor NMOS

el drenador y la fuente se produce una conducción de electrones en el canal, provocando una corriente eléctrica entre ambas zonas. Esta corriente puede ser modulada por el potencial aplicado al electrodo de puerta, que provoca la aparición de un determinado campo eléctrico en la superficie del canal. El campo eléctrico generado modifica la densidad de portadores de carga presentes en la zona y por tanto altera la conductividad eléctrica del canal.

Un parámetro clave en los transistores MOSFET es la tensión umbral V_T , que representa la tensión de polarización que hay que aplicar a la puerta del transistor para que se produzca la inversión en la superficie del silicio, creándose así un canal por el que pueda circular una corriente entre fuente y drenador. La expresión correspondiente a la tensión umbral de un transistor NMOS viene dada por la siguiente ecuación [17]:

$$V_T = -\frac{Q_B}{C_{ox}} + 2\psi_B + V_{FB} \quad (2.5)$$

donde

$$V_{FB} = \Phi_M - \Phi_{Si} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} \quad (2.6)$$

$$Q_B = -\sqrt{4qN_A\epsilon_{Si}\Phi_B} \quad (2.7)$$

$$\Phi_B = \frac{KT}{q} \ln \frac{N_A}{n_i} \quad (2.8)$$

2.2. Transistor MOSFET

siendo

V_{FB} , la tensión de bandas planas de la estructura MOS que corresponde a la diferencia de potencial existente entre el nivel de Fermi del substrato semiconductor y el nivel de Fermi intrínseco.

n_i , es la densidad de portadores de carga intrínseca del semiconductor.

$\Phi_M - \Phi_{Si}$, representa la diferencia entre las funciones de trabajo del metal de puerta y el silicio.

Q_B , es la carga fija existente en la zona de agotamiento bajo el canal.

Φ_B , es el potencial de equilibrio electrostático del semiconductor.

Q_{ox} y Q_{ss} , son las densidades de carga por unidad de área presentes en el óxido y en los estados electrónicos de la interfase $Si - SiO_2$.

N_A , es la concentración de sustancias dopantes en el substrato semiconductor.

C_{ox} , es la capacidad de puerta por unidad de área.

ϵ_{si} , es la constante dieléctrica del silicio.

q , es la carga del electrón.

K , es la constante de Boltzman.

T , es la temperatura absoluta en °K.

Cuando el canal se ha generado ($V_{gs} \geq V_t$) y ($V_{ds} < V_{gs} - V_t$), de acuerdo con la teoría de primer orden, se obtiene la expresión correspondiente a la corriente de drenador I_{ds} :

$$I_{ds} = \frac{\mu C_{ox} W}{L} \left[(V_{gs} - V_t) V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \right] \quad (2.9)$$

donde μ representa la movilidad de los electrones en la superficie del canal.

Esta expresión depende de las tensiones de polarización aplicadas sobre la fuente, el drenador y la puerta del transistor MOS, que deben satisfacer la relación $V_{ds} < V_{gs} - V_t$, es decir trabaja en la zona lineal. En caso contrario, cuando la relación entre las tensiones de polarización aplicadas es $V_{ds} > V_{gs} - V_t$, trabaja en la zona de saturación y la expresión de la corriente es la siguiente:

$$I_{ds} = \frac{\mu C_{ox} W}{2L} (V_{gs} - V_t)^2 \quad (2.10)$$

En esta situación, la corriente I_{ds} es independiente del potencial V_{ds} aplicado.

2.3 Sensor químico de estado sólido: ISFET

Un ISFET puede considerarse como un MOSFET de pH, es decir un dispositivo en el que la tensión umbral cambia en función del pH de la solución electrolítica a estudiar. La puerta metálica de polisilicio, que normalmente se encuentra en un dispositivo MOSFET, se sustituye por la propia solución que está directamente en contacto con el material dieléctrico de la puerta y por un electrodo que polariza la solución electrolítica de forma análoga a las estructuras EOS, figura 2.3. La ecuación 2.11 define, en régimen lineal, la expresión de la corriente I_{ds} del ISFET al aplicar un potencial a la puerta V_{gs} y una diferencia de potencial entre drenador y fuente V_{ds} .

$$I_{ds} = \beta [(V_{gs} - V_t) V_{ds}] - \beta \frac{V_{ds}^2}{2} \quad (2.11)$$

siendo

$$V_t = E_{ref} - \Psi_o + \chi_{el} - \Phi_{si} - \frac{Q_{ox} + Q_{ss}}{C_{ox}} - \frac{Q_B}{C_{ox}} + 2\Psi_B \quad (2.12)$$

$$\beta = \frac{\mu C_{ox} W}{L} \quad (2.13)$$

Según esta expresión, la corriente I_{ds} depende del potencial de la interfase óxido-electrolítico, Ψ_o , que a su vez depende de la concentración de iones H^+ presentes en la

2.3. Sensor químico de estado sólido: ISFET

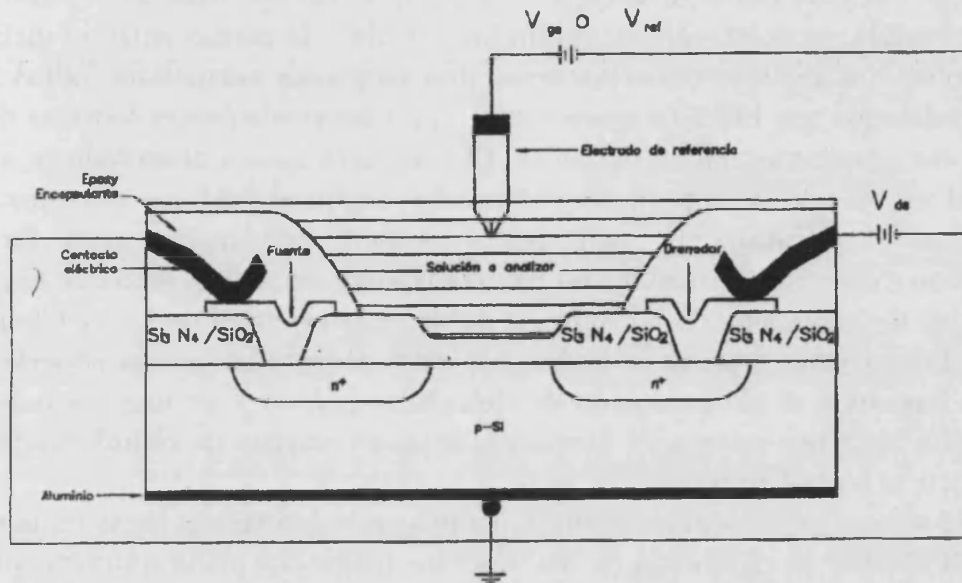


Figura 2.8: Esquema eléctrico de la polarización básica de un ISFET.

solución. Además, como se verá posteriormente, también depende de la temperatura. La figura 6.1 ilustra el sistema de medida esquematizado aplicado al sensor, pudiendo observar los cuatro terminales que generalmente se utilizan.

Un ISFET es un dispositivo electrónico cuyo funcionamiento como sensor químico consiste en utilizar el potencial de la interfase óxido-electrólito, Ψ_o , para modular la resistencia del canal y junto con el potencial V_{ds} determina el valor de la corriente I_{ds} que circula entre el drenador y la fuente.

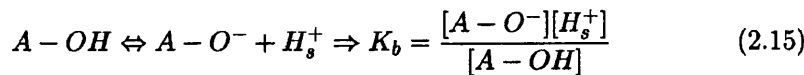
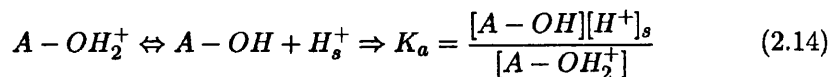
Seguidamente se exponen los modelos desarrollados para la comprensión de los mecanismos que rigen en la superficie de la puerta de los ISFETs.

Los procesos que tienen lugar en la interfase dieléctrico-electrólito de un ISFET y su relación con la respuesta del dispositivo a la variación de pH son todavía objeto de estudio. Los modelos propuestos inicialmente consideraban que la distribución de carga y el potencial generado en la interfase dieléctrico-electrólito eran consecuencia de procesos de difusión en analogía al comportamiento de los electrodos de vidrio. Según éstos, al hidratarse el óxido de puerta del sensor, las especies iónicas del electrólito atravesaban el óxido hacia la superficie del semiconductor. La presencia de estas cargas modificaba los estados de la interfase $Si - SiO_2$ y esto permitía la modulación de la conductividad en el canal N. No obstante, algunos comportamientos observados al estudiar diferentes materiales dieléctricos, hicieron dudar de la veracidad de este modelo. Siu y Cobbold [5] comprobaron que la respuesta de los ISFETs era mucho más rápida que la esperada para procesos de difusión a través de un aislante y además que el grosor de la capa de óxido no influía en el tiempo

de respuesta. Por otra parte, si se considera la superficie del dieléctrico como interfase no bloqueada, es decir, que existe un intercambio de cargas entre el dieléctrico y el electrólito, los ISFETs deberían tener una respuesta nernstiana ($59mV/pH$). Estudios realizados con ISFETs no se ajustaban a las predicciones teóricas de este modelo al dar pendientes subnernstianas. El comportamiento observado se ajustaba mejor al modelo de las superficies bloqueadas, según el cual, los mecanismos de distribución de carga están gobernados por procesos de tipo electrostático. Es decir, en la interfase dieléctrico-electrólito no hay transporte de cargas, sino que se genera una densidad de carga superficial llamada doble capa eléctrica de Gouy-Chapman-Stern [1]. En un primer plano se sitúan los iones absorbidos por la superficie del dieléctrico formando el plano interno de Helmholtz (*IHP*) y en una segunda capa se encuentran los iones solvatados formando el plano externo de Helmholtz (*OHP*) como se aprecia en la figura 6.5.

Un gran avance en la comprensión de los procesos que tienen lugar en la superficie del ISFET fue la aplicación de los modelos utilizados en la química coloidal. Según estos modelos, existe una densidad superficial de centros activos (N_s), que pueden reaccionar con los iones de la solución dando lugar a una variación de la carga en la superficie del dieléctrico y como consecuencia, del potencial de la interfase dieléctrico-electrólito. El modelo descrito se conoce como la teoría de los centros activos o enlaces locales (Site-Binding Theory) y, junto con el modelo de la doble capa, permite explicar los fenómenos observados en el estudio de la superficie dieléctrico-electrólito de los ISFETs [32]. A continuación se expone una deducción analítica simplificada de la relación entre el pH de la solución y el potencial en la interfase óxido-electrólito.

La capa de dieléctrico en contacto con la solución se hidrata y los grupos hidróxilos resultantes actúan como centros activos que, dado su carácter hidrofílico, se pueden cargar positivamente con un ión hidrógeno, quedarse neutros o cargarse negativamente al perder un protón. Esto daría lugar a la formación, en la superficie del dieléctrico, del plano interno de Helmholtz (*IHP*) con una cierta carga neta que vendría determinada por las constantes de disociación K_a y K_b de las especies A-OH y los iones H^+ , presentes en la superficie del óxido, según las siguientes reacciones de equilibrio:



donde la notación A-OH representa de forma genérica todos los grupos hidróxilos que aparecen en la superficie del material inorgánico (Si-OH, Al-OH...).

2.3. Sensor químico de estado sólido: ISFET

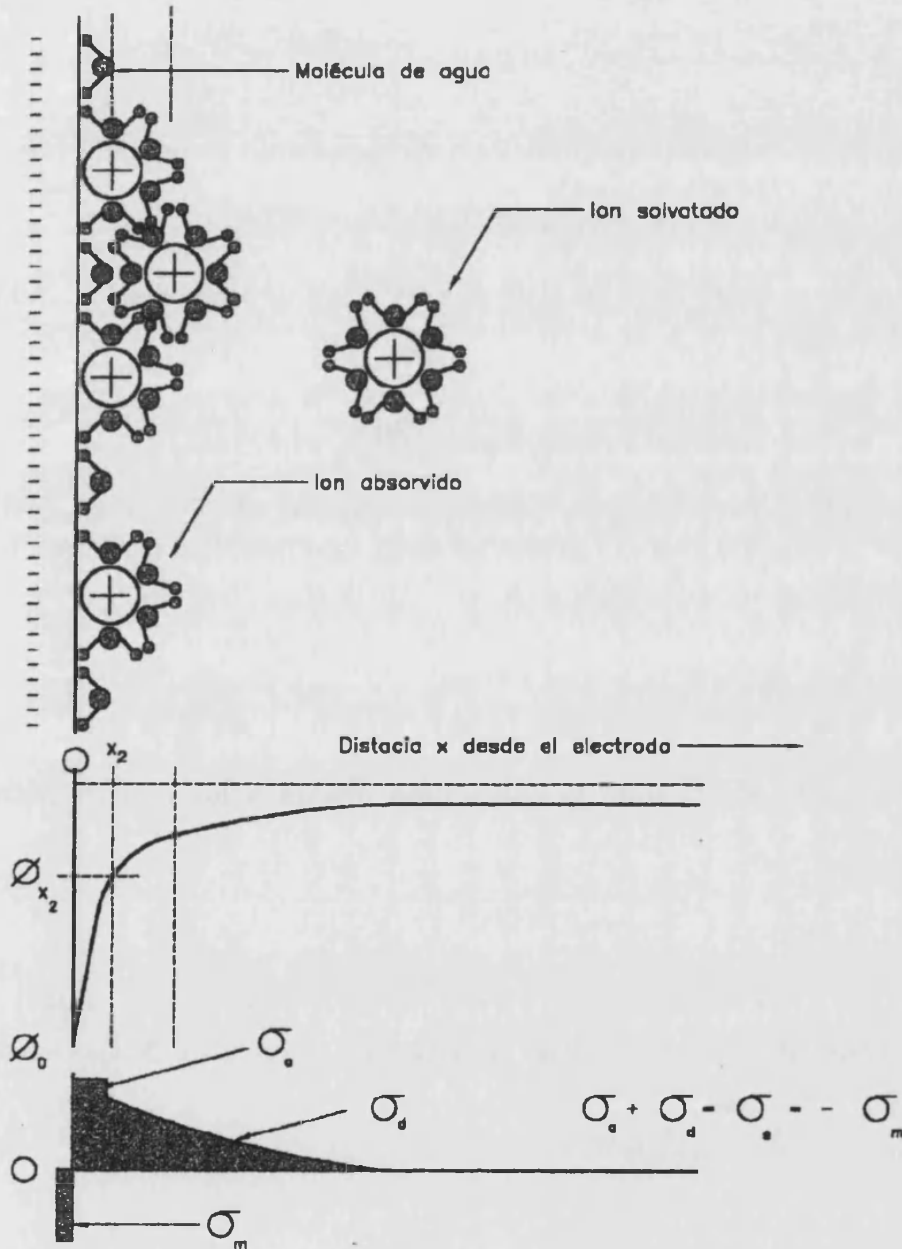


Figura 2.9: Modelo de Gouy-Chapman-Stern aplicado a la interfase dieléctrico-electrolito [1].

A partir de la relación entre los iones hidrógeno de la solución [H^+], los de la superficie del óxido [H^+]_s y la caída de tensión ($-\Psi_o$) entre ambas zonas se obtiene de la ecuación de Boltzmann:

$$[H^+]_s = [H^+] \exp \left[\frac{-q\Psi_o}{KT} \right] \quad (2.16)$$

La densidad de carga neta superficial correspondiente viene dada por:

$$\sigma_o = q([A - OH] - [A - O^-]) \quad (2.17)$$

Por otro lado, el balance de los grupos activos por unidad de área (N_s) presentes en la superficie es:

$$N_s = [A - OH] + [A - OH_2^+] + [A - O^-] \quad (2.18)$$

De estas expresiones se obtiene, después de algunas simplificaciones, la ecuación que establece la relación entre el potencial de la interfase dieléctrico-electrolito y el pH de la solución:

$$2.303(pH_{pzc} - pH) = \frac{q\Psi_o}{KT} + \sinh^{-1} \left(\frac{q\Psi_o}{KT\beta_s} \right) \quad (2.19)$$

Siendo pH_{pzc} el pH cuando la carga neta debida a los centros activos de la superficie es cero:

$$pH_{pzc} = \log \left(\frac{K_a}{K_b} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (2.20)$$

y β_s una constante que depende de la capacidad de reacción de los centros activos del óxido:

$$\beta_s = \frac{2q^2 N_s (K_a K_b)^{\frac{1}{2}}}{KTC_{DL}} \quad (2.21)$$

siendo la densidad de los centros activos (N_s) una característica de cada material, y C_{DL} la capacidad asociada a la doble capa eléctrica de la interfase.

Para valores de β_s pequeños:

$$\beta_s \ll \frac{q\Psi_o}{KT} \quad (2.22)$$

2.4. Caracterización funcional del ISFET

La expresión del potencial en la interfase se simplifica según:

$$2.303(pH_{pzc} - pH) = \frac{q\Psi_o}{KT} + \ln\left(\frac{q\Psi_o}{KT\beta_s}\right) \quad (2.23)$$

siendo en este caso la respuesta del ISFET no lineal con el pH.

Para valores de β_s elevados:

$$\beta_s \gg \frac{q\Psi_o}{KT} \quad (2.24)$$

se tiene la expresión

$$\psi_o = 2.303 \frac{KT\beta_s}{q(\beta_s + 1)} (pH_{pzc} - pH) \quad (2.25)$$

De esta expresión se deduce que las superficies con valores elevados de β_s ofrecen una respuesta casi lineal de la tensión umbral con el pH. El factor $2.303(KT/q)$ es igual a 59 mV/pH. Éste es el máximo valor teórico de la sensibilidad del sensor y coincide con el valor de la sensibilidad calculado con la ecuación de Nernst por un electrodo de vidrio. En el caso de los sensores ISFETs el valor de β_s no puede considerarse infinito por ello su sensibilidad ofrece una respuesta subnerstiana.

2.4 Caracterización funcional del ISFET

El funcionamiento del sensor está determinado por una variable química y por variables interferentes. El pH de la solución (concentración de iones H^+ del electrolito) constituye la variable química en el caso de ISFETs con membranas inorgánicas (dieléctricos de la estructura ISFET, figura 2.3), como por ejemplo el nitruro de silicio. Las variables interferentes son aquellas que ejercen una influencia no deseada en el comportamiento del ISFET. Entre las variables interferentes se pueden citar: la temperatura, la iluminación, la conductividad de la solución, deriva temporal, la concentración de otros analitos de carácter iónico en solución (por ejemplo los iones sodio y potasio) y las corrientes de fuga. Además no se debe descartar la posibilidad de que existan otras variables interferentes, aún no conocidas.

Las variables interferentes podemos clasificarlas en dos tipos: críticas y no críticas. Las críticas son aquellas que para un rango determinado de valores degradan tanto el funcionamiento del sensor que lo hacen inutilizable o defectuoso. Las no críticas son aquellas que a pesar de su influencia en el comportamiento del sensor, éste puede ser considerado como operativo.

Dadas las condiciones de operación del ISFET podemos considerar a priori todas las variables interferentes citadas como no críticas, a excepción de las corrientes de

fuga, que para un determinado conjunto de valores, pueden hacer que el ISFET sea inservible. Para clasificar las variables interferentes en críticas y no críticas es muy importante tener bien definida la aplicación a la que se va a destinar el sensor. Por ejemplo, en una aplicación donde la temperatura pueda variar de manera aleatoria es necesario conocer previamente cómo pueden afectar los cambios de temperatura en la respuesta del sensor. Por tanto la temperatura debe considerarse como una variable interferente crítica.

La sensibilidad química del ISFET se manifiesta en que es capaz de transformar la variación de una magnitud química en variación de una magnitud eléctrica. Desde este punto de vista, la magnitud química sería una variable de entrada y la magnitud eléctrica una variable de salida.

La magnitud eléctrica a medir como respuesta del ISFET puede seleccionarse entre las siguientes:

Características voltampéricas: Estas curvas no constituyen una variable como tal, pero representan de forma resumida la respuesta eléctrica del dispositivo. Las mismas son útiles en el diseño y selección del circuito electrónico más adecuado para polarizar al sensor. Para el caso del ISFET podemos obtener la característica de salida (variación de la tensión proporcionada por el sensor ante cambios de pH) y la característica de transconductancia (medida de la tensión de puerta V_{GS} frente a cambios de la corriente I_{DS} , manteniendo V_{DS} constante).

Tensión umbral: Es el parámetro más representativo del principio de transducción del sensor. Representa la magnitud de la tensión de puerta V_{GS} necesaria para que se manifieste corriente eléctrica entre fuente y drenador, a una determinada tensión de polarización del drenador. La tensión umbral se obtiene a partir de la curva de transconductancia en la cual se representa la tensión de respuesta V_{GS} frente a la corriente de polarización I_{DS} .

Tensión analógica V_{gs} : Si se utiliza un circuito de acondicionamiento electrónico que establezca un punto de operación en el sensor, ambos elementos (circuito y sensor) entregan una tensión analógica de continua como señal de salida proporcional al pH de la solución. Esta variable es la más utilizada como señal de salida debido a la sencillez de la instrumentación requerida y porque no necesita de un procesamiento de los resultados.

La caracterización funcional del ISFET debe abarcar la respuesta del dispositivo frente a todas las variables de entrada que influyen en su funcionamiento, seleccionando una de las magnitudes eléctricas ya comentadas como variable de salida. Esta elección definirá las cualidades del sistema de medida a emplear para la caracterización del sensor.

2.4. Caracterización funcional del ISFET

Lo más lógico es dividir la tarea de caracterizar el sensor en varias partes, para lo cual deben diseñarse experimentos que permitan encontrar una clara relación entre la variable de salida seleccionada y sólo una de las variables de entrada. Desde este punto de vista puede hablarse de respuesta química del sensor, respuesta térmica, respuesta a la luz, respuesta a la conductividad de la solución, respuesta temporal y la respuesta frente a otros analitos.

2.4.1 Instrumentación asociada al sensor

En la caracterización de soluciones electrolíticas, mediante medidas electroquímicas convencionales, se hace uso de los electrodos selectivos a iones (ISE), donde la respuesta del electrodo viene dada por la diferencia de potencial que se genera entre el ISE y la solución electrolítica. Para cerrar el circuito a través de la solución se utiliza un electrodo de referencia. La instrumentación asociada a los ISE consiste en un amplificador de tensión que mida y magnifique la diferencia de potencial entre el ISE y el electrodo de referencia. Sólo dos requerimientos debe cumplir este amplificador: una impedancia de entrada mucho mayor que la impedancia entre el ISE y el electrodo de referencia para que la mayor parte del potencial llegue a la entrada del amplificador y no existan pérdidas de señal, y una capacidad de entrada pequeña para obtener un tiempo de respuesta adecuado. Por último se deben tomar las medidas necesarias para evitar la influencia de señales interferentes en el proceso de medición, por ejemplo, deben utilizarse cables apantallados para enlazar los electrodos al amplificador.

En la instrumentación asociada al ISFET no es factible el empleo de un amplificador de tensión ya que el ISFET, a través de su tensión umbral, convierte la diferencia de potencial entre el dieléctrico y la solución en una determinada conductancia de canal. En este caso la estrategia consiste en utilizar un circuito electrónico que imponga un determinado punto de operación al dispositivo. Ambos elementos (ISFET y circuito electrónico) se encargan de convertir las variaciones de la variable química en variaciones de la variable eléctrica. A este conjunto se le denomina amplificador de ISFET o ISFET-metro el cual, generalmente, brinda una diferencia de potencial proporcional al pH de la solución en la cual se encuentra sumergido el sensor.

Por otro lado, teniendo en cuenta que el ISFET es un dispositivo electrónico, cuando se desea obtener sus características voltampéricas es necesario utilizar el equipamiento propio de la caracterización electrónica. Por ejemplo un analizador de parámetros de dispositivos semiconductores o un sistema de instrumentación con las mismas posibilidades [2].

2.5 Condiciones de polarización del ISFET

Cuando el ISFET se inserta en el circuito electrónico, las condiciones de polarización deben ser tales que garanticen la linealidad entre la variable química y la variable eléctrica. Por un problema de encapsulado, los ISFETs se obtienen con resistencias parásitas en los terminales de fuente y drenador. Para evitar que estas resistencias afecten a la sensibilidad química del sensor, éste se debe polarizar con I_{ds} constante [5]. Si I_{ds} se mantiene constante, como posibles señales de salida pueden tomarse V_{gs} o V_{ds} . Hasta ahora, el modo más eficiente de polarizar el ISFET es imponer I_{ds} y V_{ds} constantes, seleccionando la tensión V_{gs} como variable de salida. La tensión V_{gs} no influye en los procesos electroquímicos que se manifiestan en la interfaz dieléctrico-electrolito responsables de la sensibilidad química del sensor como demuestra el estudio realizado por Valdés [12].

¿Cómo afectan a la medida las resistencias de las difusiones que forman el drenador y el surtidor?

Tal como indica Bergveld [6] para conocer la sensibilidad del sensor no puede analizarse el sensor como si se tratase de un componente electrónico ideal. Como se demostrará en este apartado el gran tamaño, pueden ser del orden de mm, de las resistencias de las difusiones que forman el drenador y el surtidor afecta a la sensibilidad del sensor. Para entender bien su influencia en la respuesta del sensor cabe distinguir entre un ISFET ideal, cuyas resistencias asociadas a las difusiones son nulas, y un ISFET real. La figura 6.6 muestra la estructura básica de un ISFET y su circuito equivalente.

Como ya se ha indicado anteriormente el funcionamiento de un ISFET es análogo al de un MOSFET desde el punto de vista electrónico, por tanto, pueden aplicarse las expresiones típicas de un transistor MOSFET al ISFET. Debe tenerse en cuenta que las tensiones de polarización, V_{gs} y V_{ds} , aplicadas a un ISFET real no son las que intervienen en estas expresiones sino las que corresponderían a un ISFET ideal, $V_{gs'}$ y $V_{ds'}$.

La corriente a través de un ISFET ideal en regimen lineal se identifica con la expresión (2.26):

$$I_{d's'} = \mu C_{ox} \frac{W}{L} \left[(V_{gs'} - V_t) V_{ds'} - \frac{V_{ds'}^2}{2} \right] \quad (2.26)$$

Las tensiones aplicadas al ISFET ideal se relacionan con las tensiones aplicadas al ISFET real mediante las expresiones (2.27) y (2.28).

$$V_{ds} = V_{ds'} + I_{ds}(R_d + R_s) \quad (2.27)$$

2.5. Condiciones de polarización del ISFET

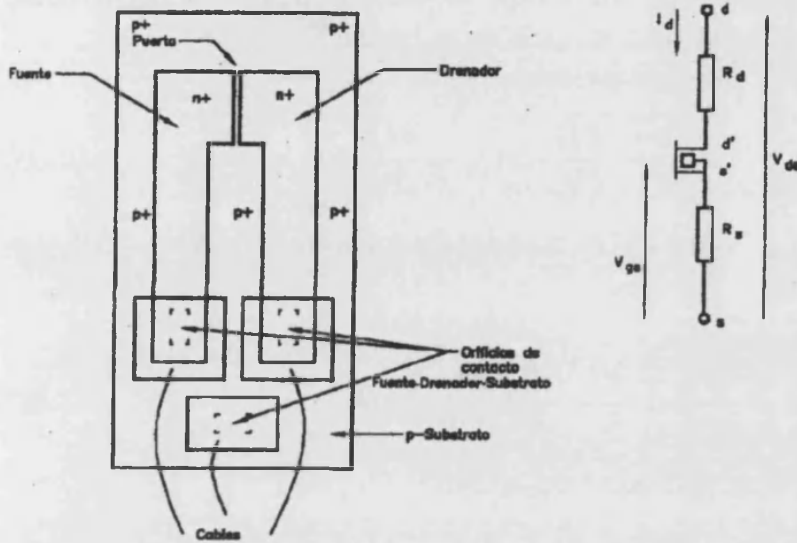


Figura 2.10: Estructura básica de un ISFET y su circuito equivalente [5].

$$V_{gs} = V_{gs'} - V_{ss'} = V_{gs'} - I_{ds}R_s = V_{gs'} + \frac{V_{ds} - V_{d's'}}{2} \quad (\text{si } R_d = R_s) \quad (2.28)$$

Sustituyendo $V_{d's'}$ de la ecuación (2.28) y $V_{gs'}$ de la ecuación (2.29) en la ecuación (2.27) se obtiene la corriente I_{ds} del ISFET real como:

$$I_{ds} = \beta \frac{\left(V_{gs} - V_t - \frac{V_{ds}}{2}\right) V_{ds}}{1 + \beta(R_d + R_s) \left(V_{gs} - V_t - \frac{V_{ds}}{2}\right)} \quad (2.29)$$

donde $\beta = \frac{\mu C_{ox} W}{L}$

Para conocer cual es el mejor método de medida se debe obtener la expresión de la sensibilidad del dispositivo para dos casos. En primer lugar se supondrá constante la tensión de puerta y en segundo lugar será la corriente de polarización del sensor la que permanecerá constante.

2.5.1 Tensión de puerta constante

El método de medida consiste en determinar los cambios producidos en la corriente de polarización I_{DS} manteniendo constantes V_{ds} y V_{gs} [5]. De este modo un cambio de pH provoca un cambio de tensión en la interfase dieléctrico-electrolito, Ψ_0 , esto implica un cambio en la tensión umbral del sensor, V_t . Como la tensión V_{gs} se

mantiene constante y se provoca un cambio en la conductancia del canal como respuesta se obtendrá un cambio en la corriente de polarización, I_{ds} .

La variación de la corriente puede expresarse como:

$$\Delta I_{ds} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{ds}} \Delta V_{ds} + \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \Delta V_{gs} + \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_t} \Delta V_t \quad (2.30)$$

considerando que tanto V_{ds} como V_{gs} se mantienen constantes y $\Delta V_t = \Delta \Psi_o$, se cumple la igualdad 2.31.

$$\Delta I_{ds} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_t} \Delta V_t = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_t} \frac{\partial \Psi_o}{\partial pH} \Delta pH \quad (2.31)$$

la ecuación (2.32) define la sensibilidad del sensor.

$$S = \frac{\Delta I_{ds}}{\Delta pH} = \frac{-\beta V_{ds}}{\left[1 + \beta(R_d + R_s) \left(V_{gs} - V_t - \frac{V_{ds}}{2}\right)\right]^2} \frac{\partial \Psi_o}{\partial pH} \quad (2.32)$$

Como se observa en la expresión (2.32) la sensibilidad depende de las resistencias asociadas a las difusiones. Como consecuencia el sistema de medida requiere una calibración del sensor sobre todo el rango de medida. Además la calibración debe ser exclusiva para cada ISFET, debido a las diferencias que existen entre los parámetros característicos como pueden ser μ , L , W , C_{ox} , etc... debidas al proceso de fabricación.

2.5.2 Corriente constante

Este es el método más utilizado en el estudio y acondicionamiento de los sensores ISFETs. Consiste en aplicar una tensión, V_{ds} , constante y una corriente, I_{ds} , constante [5]. Así pues, cualquier cambio en la tensión umbral del ISFET, debido a un cambio de pH, se compensa automáticamente por un cambio en la tensión V_{gs} que es la señal que en este caso contiene la información. De esta manera es posible mantener la conductancia del canal constante.

Teniendo en cuenta que ahora se cumple que $\Delta V_{ds} = \Delta I_{ds} = 0$, la ecuación (2.30) queda reducida a

$$\Delta I_{ds} = \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \Delta V_{gs} + \frac{\partial I_{ds}}{\partial V_t} \Delta V_t = 0 \quad (2.33)$$

como

$$\Delta V_{gs} = \Delta V_t \Rightarrow \frac{\partial V_t}{\partial pH} = -\frac{\partial \Psi_o}{\partial pH}$$

por tanto la sensibilidad del ISFET debida a las variaciones del pH puede expresarse como:

2.6. Inconvenientes de los ISFETs

$$S = \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta pH} = \frac{\partial V_t}{\partial pH} = -\frac{\partial \Psi_o}{\partial pH} \quad (2.34)$$

Este método de medida ofrece notables ventajas sobre el anterior puesto que la sensibilidad está directamente relacionada con la tensión que se genera en la interfase dieléctrico-electrolito de puerta. Además, las resistencias parásitas de las difusiones no influyen en la sensibilidad de las medidas.

2.6 Inconvenientes de los ISFETs

A pesar de que el ISFET se utiliza en la práctica y fabricantes como Honeywell y Sentron comercializan medidores de pH desarrollados con sensores de tipo ISFET, todavía existen limitaciones o barreras que impiden la sustitución, en algunos campos, de los electrodos de vidrio de pH por los sensores químicos de estado sólido de manera eficaz. Seguidamente se comentan las distintas limitaciones asociadas a los ISFETs.

2.6.1 Iluminación

En numerosas publicaciones y estudios experimentales se pone de manifiesto uno de los inconvenientes intrínsecos de los ISFETs: su sensibilidad a la luz [11, 12]. Wlodarski [13] estudia la influencia de la luz haciendo una comparativa entre los resultados teóricos y experimentales llegando a la conclusión de que existe una dependencia lineal con la luz. Pero la comparación entre los resultados experimentales y teóricos sólo puede ser considerada desde el punto de vista cualitativo no cuantitativo. Esto es debido a que tal relación depende de las propiedades del semiconductor (tiempo de vida de los portadores minoritarios, coeficiente de absorción del semiconductor, frecuencia de la luz incidente, intensidad de la luz) y éstas no se conocen con total exactitud. Por ello en otros trabajos, como el presentado por Pierret y Sah [14] también se aprecia dicha influencia, dependencia lineal, pero obteniendo valores distintos.

La influencia de la luz está vinculada, en primer lugar, a la ausencia de metal sobre el dieléctrico de puerta del ISFET, y en segundo lugar, al hecho de que, en la encapsulación, se deja al descubierto tanto parte de las difusiones drenador-fuente como la puerta selectiva a los iones para que esté en contacto con la solución a analizar. La iluminación puede causar dos efectos importantes sobre las características del dispositivo. Por un lado, producirá una corriente parásita, a través de las uniones p-n, entre las difusiones de drenador-fuente y el sustrato. Este es un comportamiento similar al de los fotodiodos, donde la luz incidente genera pares electrón-hueco en la zona de carga espacial de las uniones p-n produciendo una corriente importante, aún cuando la unión está polarizada en inversa. De esta manera, se obtendrá una

sensibilidad a la luz en el sensor que interferirá en la respuesta del mismo. Por otro lado, la iluminación en la zona ultravioleta puede producir la fotoemisión de electrones desde el silicio hacia la solución electrolítica. Tal y como sucede en las estructuras NMOS utilizadas en memorias no volátiles, una pequeña parte de los electrones fotoemitidos puede acumularse en la capa de nitruro, provocando desplazamientos importantes de la tensión umbral del dispositivo que se mantendrán hasta mucho tiempo después de finalizar la irradiación. Este efecto puede producirse durante la fabricación del dispositivo, dificultando el ajuste de la tensión umbral a un valor adecuado por eso en el proceso actual de fabricación se irradian para ajustar su tensión umbral [32]. A continuación se exponen algunas propuestas, encontradas en la bibliografía consultada, para resolver este problema:

- Trabajar en la oscuridad o con iluminación constante.
- Usar ISFETs cuya puerta consta de una estructura con dos capacidades en serie entre las que el polisilicio central está flotante eléctricamente [16].
- Compensar la perturbación de la señal debida a la iluminación mediante montaje diferencial [16].
- Fabricar las áreas de difusiones de drenador y fuente de tamaño lo más pequeñas posible [16].
- Evitar la acumulación de carga fotogenerada en el sustrato mediante el cortocircuito de este a tierra [16].
- Modificar la puerta del sensor añadiendo un filtro óptico que no altere la sensibilidad química y que impida la llegada de fotones al semiconductor. Para ello previamente deben conocerse las longitudes de onda que más afectan al funcionamiento del sensor y optimizar el filtro [10]. Baldi [11] tras realizar el estudio de la influencia de la luz concluyo que la acumulación de carga, en el nitruro de silicio, se produce cuando la puerta del dispositivo se ilumina con radiaciones de una longitud de onda menor de 388 nm. Además las radiaciones con longitudes de onda entre 350 nm y 1100 nm generan corrientes de fotodiiodo de forma apreciable.

2.6.2 Derivas temporales

Uno de los principales problemas que limitan la utilización de los ISFETs son las derivas temporales . En un principio las derivas temporales se atribuían a problemas relacionados con la calidad del encapsulado de los dispositivos. Se han realizado multitud de estudios sobre este fenómeno [24, 29] demostrando que su origen se halla relacionado con las características estructurales del propio material utilizado como membrana sensitiva y que es diferente para cada uno de los materiales inorgánicos

2.6. Inconvenientes de los ISFETs

utilizados habitualmente [6]. En la actualidad las derivas temporales se atribuyen a la migración de algunas especies iónicas en el dieléctrico de puerta.

Aunque las derivas temporales tienen un comportamiento muy parecido, respuesta exponencial, debe distinguirse claramente de qué tipo de sensor se trata. Los sensores de SiO_2 debido a su inestabilidad y baja reproducibilidad no son posible estudiarlos con el objetivo de acondicionar correctamente su respuesta. No ocurre lo mismo con los ISFETs de Si_3N_4 , Al_2O_3 y Ta_2O_5 , éstos tras un determinado tiempo de establecimiento presentan una respuesta más estable. No es posible conocer de antemano y de manera exacta cómo van a ser las derivas de un sensor puesto que dependen del pH y de la temperatura [41]. A continuación se indican algunos datos generales y orientativos para conocer el alcance de este tipo de limitación, resultado de estudios previos realizado por Matsuo y Esashi [30].

En ISFETs de Si_3N_4 , las derivas temporales tras un tiempo de estabilización pueden ser del orden de $1mV/h$. Desde el punto de vista de la medida de pH se está cometiendo un error de $0.016pH/h$. Si hablamos de ISFETs de Al_2O_3 y Ta_2O_5 la estabilidad se ve mejorada y de manera simultánea el error cometido es menor, del orden de $0.1 - 0.2mV/h$ o en unidades de pH $0.002 - 0.004pH/h$. Es obvio que las derivas temporales van a provocar un error considerable para realizar medidas en continuo y además es necesario esperar un cierto tiempo de estabilización para que la respuesta inicial, donde las derivas iniciales son mucho mayores, no influyan en la respuesta del sensor.

2.6.3 Histéresis

Para medir la histéresis lo que se hace es evaluar la reproducibilidad de la respuesta del dispositivo. El sensor se somete a cambios bruscos de pH adquiriendo su respuesta durante $1h$. El resultado típico de esta prueba puede verse en la figura 6.9, en ella se aprecia como la repuesta del sensor nunca vuelve al estado inicial (fenómeno de histéresis) siempre existe un offset. El offset medido se denomina histéresis.

Al igual que en el caso anterior debe hacerse la misma distinción, es decir la histéresis también depende del tipo de ISFET. Para ISFETs de SiO_2 tampoco tiene sentido su estudio debido a su inestabilidad. Además hay que añadir que su respuesta ante cambios de pH de tres unidades o menos es excesivamente lenta. En cambio la respuesta de los sensores de Si_3N_4 , tal como indican Bergveld y Sibbald [11], presentan un comportamiento más estable. Cuando se realizan cambios bruscos de pH, tales como $pH7 \rightarrow pH4 \rightarrow pH7$, y $pH7 \rightarrow pH10 \rightarrow pH7$, en un tiempo de 0.1 s alcanza el 95% de la respuesta. Con los ISFETs de Al_2O_3 y Ta_2O_5 ocurre lo mismo en cuanto al tiempo de respuesta. Los niveles de histéresis alcanzados para los ISFETs de Si_3N_4 y los de Al_2O_3 y Ta_2O_5 son de $3mV$, $0.8mV$ y $0.2mV$, respectivamente. No obstante estos valores son orientativos ya que la histéresis como se demostrará más adelante está directamente relacionada con las derivas temporales y éstas a su vez dependen de muchos factores.

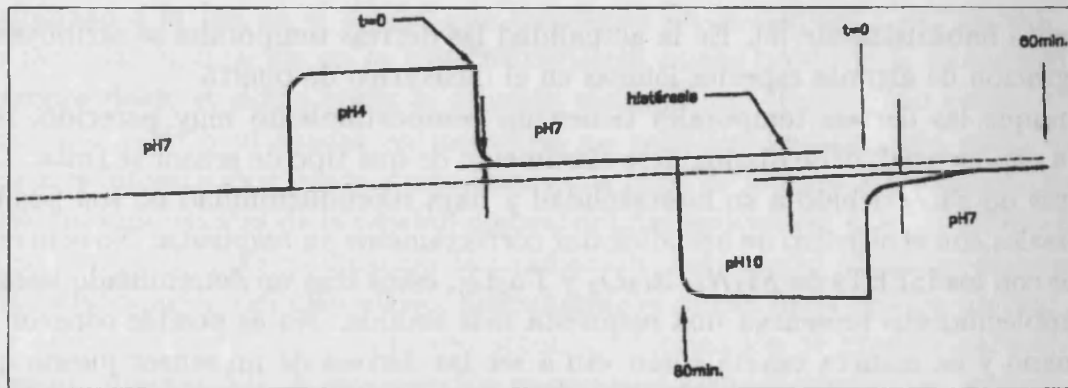


Figura 2.11: Respuesta temporal de un ISFET sometido a cambios bruscos de pH [5].

2.6.4 Encapsulación

La degradación de los materiales empleados para encapsular los dispositivos, y por tanto, de las características eléctricas de los mismos, puede tener lugar por dos causas principales: por su permeabilidad o por la pérdida de adherencia en la región de la superficie del chip donde se termina la protección por la epoxy. Esta última puede provocar filtraciones de la solución, lo que generaría corrientes de fuga entre las conexiones eléctricas y la solución. Por esta razón, la mayoría de los ISFETs son diseñados con unas difusiones de fuente y drenador alargadas y de grandes dimensiones, lo que permite el alejamiento de las conexiones eléctricas de esta región crítica. Sin embargo, el gran tamaño de dichas difusiones (hasta milímetros) introduce un aumento considerable de las resistencias R_s y R_d asociadas a las mismas, lo que provoca una degradación de las características de los ISFETs.

Para la encapsulación de los ISFETs se deben utilizar materiales conocidos por su buen aislamiento eléctrico y resistentes frente a los medios ácidos y básicos en los que va a estar sumergido. Por ello, es interesante conocer cuales son los materiales más adecuados para encapsular. La elección del material depende fundamentalmente de la capa superficial sobre la que se va a aplicar la protección y de la aplicación que va a tener el sensor. Centrándonos en el grupo de materiales de puerta más utilizados (Si_3N_4 , SiO_2 , Al_2O_3), cuando las aplicaciones son de laboratorio, los encapsulantes son básicamente polímeros, resinas epoxy y combinaciones de ellos. Mientras que para aplicaciones en tejidos biológicos, los materiales de base son las siliconas. En estos casos se ha de asegurar una buena biocompatibilidad y facilidad de esterilización. Para seleccionar el espesor de los materiales orgánicos de encapsulamiento, hace falta tener en cuenta que éstos a la larga se hidratan, de manera que se han de considerar unos espesores mínimos compatibles con las técnicas de deposición o pintado, que aseguren que la degradación ocurrirá a muy largo plazo.

Se ha propuesto la utilización de las propias capas inorgánicas de los ISFETs

2.6. Inconvenientes de los ISFETs

como único material pasivador [33]. En este caso, el dispositivo sensor se suele fabricar por micromecanización en forma de aguja y como encapsulamiento se deposita una capa de 150 nm de Si_3N_4 sobre la punta de la aguja. Esto permite hacer el encapsulamiento con un aislante eléctrico conocido por su resistencia a la humedad. Sin embargo, además de la dificultad adicional de fabricación que este sistema implica, la integridad de la capa de nitruro es dudosa para un área tan grande como la necesaria para cubrir todo el montaje.

Una mejora de la técnica de encapsulado es llevar a la práctica una idea propuesta por Bergveld. La idea consiste en alcanzar las difusiones de fuente y drenador desde la cara posterior del sustrato semiconductor con el fin de realizar las conexiones eléctricas. Estos dispositivos se denominan ISFETs de contactos posteriores.

Los sensores ISFETs con contactos posteriores [41] presentan características muy adecuadas sobre todo para ser empleados como elementos sensores en sistemas de flujo FIA (Flow Injection Analysis). Al estar las partes eléctricas del dispositivo perfectamente separadas de la membrana sensora en contacto con el líquido, el encapsulado de éste es más sencillo, puede adaptarse a procesos más automatizados y se reduce el riesgo de cortocircuito por entrada de líquido en los contactos eléctricos. Asimismo, al ser la superficie sensora plana las características hidrodinámicas del flujo son más favorables. Sin embargo, el uso de esta técnica requiere de una tecnología avanzada (alineadoras de doble cara) y del grabado anisotrópico del silicio, de las que no disponen todos los laboratorios. En el CNM se han realizado dispositivos de este tipo basados en diversos procesos tecnológicos relativamente simples.

Finalmente, existe un problema añadido en el tema del encapsulamiento: la dificultad de su automatización. Esto es debido a que los diseños habituales de los ISFETs requieren que la mayor parte del chip esté protegida de la solución electrolítica dejando sólo una pequeña zona alrededor de la puerta al descubierto. Esto se puede conseguir de forma manual, empleando una técnica bastante tediosa, poco repetitiva y además muy lenta, como es pintando las zonas deseadas con epoxy. Estas operaciones son difíciles de realizar de forma automática, ya que es un proceso posterior al corte del chip y a la soldadura de las conexiones.

Se puede pensar en una forma semiautomatizada de encapsulamiento consistente en proteger con algún elemento mecánico la puerta del ISFET y entonces realizar el cubrimiento del resto del chip por inmersión en la epoxy.

La utilización de láminas de fotoresina seca ha sido otro intento para la mejora de la técnica de encapsulación y en particular para el logro de una completa automatización de la misma [42]. Esta técnica consiste en colocar láminas de fotoresina sobre la superficie del chip. Posteriormente se practican unas pequeñas ventanas que se sitúan justo sobre la puerta de los ISFETs lo que permitirá su libre exposición a la solución electrolítica. La desventaja de esta técnica es que es muy larga y considerablemente costosa, lo que contrasta con el proceso de producción en masa.

2.6.5 Electrodo de referencia

La afirmación inicial de Bergveld referente a que los ISFETs podrían funcionar correctamente sin necesidad de un electrodo de referencia, levantó una gran polémica entre los investigadores que trabajaron posteriormente en este tipo de sensores [34, 35, 36]. En principio se pensaba que el óxido de silicio de la puerta del ISFET en contacto con la solución se hidrataba completamente adquiriendo un carácter conductor. Se creía, que los iones presentes en la solución podían alcanzar la interfase entre el óxido y el sustrato semiconductor e interactuar con los estados electrónicos de la interfase provocando una modulación de la carga existente en la misma. La sensibilidad del ISFET a la concentración iónica de la solución sería debida a dicha modulación de la conductividad del canal del transistor.

Algunos de los experimentos realizados revelaron una cierta dependencia de la densidad de estados electrónicos en la interfase $Si - SiO_2$ con el pH de la solución utilizada. La polarización de la puerta del ISFET no es necesaria puesto que lo que se detecta es una variación de la densidad de carga en la interfase y no un cambio de potencial existente en la misma. Este tipo de funcionamiento no se basa en el efecto de campo a través del dieléctrico de puerta sino en la interfase $Si - SiO_2$.

Un modo de eliminar este tipo de comportamiento consiste en añadir una capa de materiales como el Si_3N_4 o el Al_2O_3 sobre el óxido de puerta. Estos materiales tienen una estructura mucho más compacta, lo que los hace más resistentes, y representan una importante barrera frente a la difusión de especies iónicas. Ello hace necesaria la utilización de un electrodo para referenciar la puerta del ISFET a través de la solución.

Los electrodos de referencia permiten la polarización de la puerta del ISFET a través de la solución electrolítica dotándola de una conexión estable químicamente. Los electrodos de calomelanos o los de $Ag/AgCl$ son los electrodos habitualmente utilizados. La caída de tensión que tiene lugar entre estos electrodos y la solución puede considerarse constante e independiente de la composición de la misma para la mayoría de las aplicaciones. Sin embargo, la fragilidad y las grandes dimensiones de estos electrodos hacen que las ventajas de la utilización de la tecnología microelectrónica para obtener sensores químicos de estado sólido y de reducido tamaño se pierdan en gran medida.

Se han propuesto diferentes alternativas para resolver este problema utilizando en primer lugar el par ISFET/REFET en un circuito diferencial. Un REFET es un ISFET insensible a la concentración iónica de la solución. La principal ventaja de este sistema es que permite la utilización de un simple metal noble como el oro o el platino para ser utilizado como electrodo de referencia. El primer trabajo realizado en esta dirección se debe a Comte y Janata [39], estos investigadores crearon con epoxy una cavidad sobre el ISFET de referencia y la rellenaron con una solución tamponada a un cierto pH. La polarización de la puerta de este ISFET se realiza mediante un tubo capilar que permite el contacto entre dicha solución tamponada y

2.6. Inconvenientes de los ISFETs

el electrolito exterior, tal como se observa en la 2.12. Pero la difusión de iones desde la solución externa provoca un cambio relativamente rápido en la concentración del electrolito interno, limitando el tiempo de vida de estos dispositivos [37].

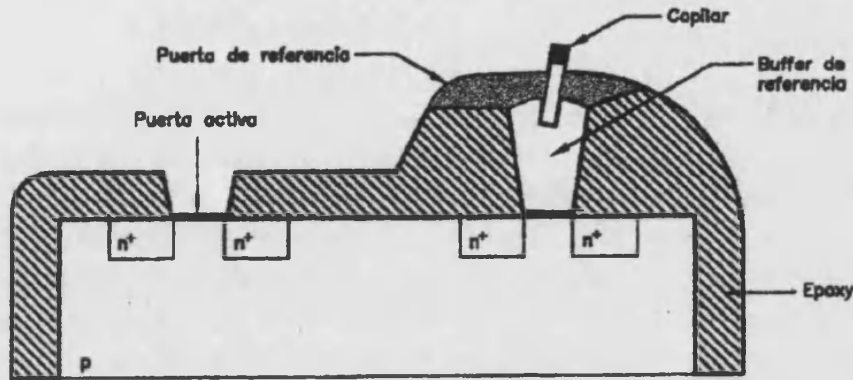


Figura 2.12: Par diferencial ISFET/REFET [39].

En segundo lugar, se ha pensado en desarrollar tecnologías compatibles para la fabricación e implementación del conjunto formado por el electrodo de referencia y el ISFET en un mismo chip. Para ello, se han utilizado técnicas de micromecanización del silicio con el fin de construir las cavidades que deben alojar la solución interna necesaria para el funcionamiento estable de los electrodos de referencia. Una de las desventajas de esta técnica es que cuanto más reducidas son las dimensiones de estos microelectrodos, menor es el tiempo de vida efectiva. Esto se debe a la difusión de iones desde la solución externa, provocando cambios relativamente rápidos en la concentración del electrolito interno.

Por último, se propuso una forma de solucionar simultáneamente la sensibilidad del dispositivo a la luz y superar la necesidad de la encapsulación y la existencia de un electrodo de referencia [33]. Consistía en conseguir el aislamiento eléctrico del dispositivo respecto a la solución mediante una polarización inversa del diodo formado por las regiones fuente-canal-drenador tipo n y el substrato tipo p. El contacto óhmico eléctrico usado para realizar dicha polarización se emplea a su vez para cortocircuitar la fototensión en la unión n-p. Además, cuando se emplea como biosensor en montaje diferencial, el substrato no encapsulado del sensor se utiliza como pseudo-electrodo para polarizarlo. La caída de tensión en la interfase, entre el electrodo y la interfase, no es estable termodinámicamente, pero la medida diferencial permite eliminar su influencia al tratarla como una señal en modo común y no amplificarla [38, 39, 40].

En base a lo expuesto anteriormente se puede concluir que el montaje diferencial utilizando un REFET basado en membrana parece ser el sistema más prometedor. Además de solucionar la obtención de un electrodo de referencia compatible con

la tecnología de fabricación del propio ISFET, evita las interferencias derivadas del ruido exterior y de los cambios de temperatura ya que al ser ambos ISFETs idénticos se verán afectados de la misma manera, y el montaje diferencial no amplificará estas señales.

2.6.6 Temperatura

La dependencia de la respuesta de los ISFETs con la temperatura es debida a varios factores [8], puesto que en ella intervienen tanto parámetros del transistor MOS tales como la movilidad de los portadores de carga (μ), o la densidad intrínseca de los portadores (n_i) como el potencial de la membrana-electrólito del electrodo de referencia y de la misma solución, debido a la variación de la actividad de los iones con la temperatura. Para que la influencia de la temperatura se reduzca parcialmente es conveniente trabajar a temperatura constante con el fin de obtener medidas estables y reproducibles.

Wang Gui-Hua y Vlekkert [9, 10] proponen otra alternativa para reducir la influencia de la temperatura. Ellos afirman que existe un nivel de corriente denominado corriente atérmica, I_{at} , para el cual la influencia de la temperatura se reduce considerablemente. El inconveniente de este método es que la corriente atérmica sólo es posible conocerla experimentalmente. En cambio, Bergveld [11] afirma que para ser rigurosos debería hablarse de una zona en la cual la dependencia térmica es menor pero de ningún modo puede asegurarse que se anule dicha dependencia.

La incorporación al sistema de medida de un elemento sensible a la temperatura, capaz de compensar los efectos de las variaciones de la misma, es también una posibilidad a considerar. Esta alternativa, sin embargo, está plagada de dificultades puesto que deben compensarse los cambios debidos tanto a la parte electrónica como a la parte electroquímica.

Es muy importante investigar con detalle el comportamiento del sensor y encontrar el modo de mejorar su dependencia térmica. Las investigaciones realizadas hasta el momento verifican perfectamente que la sensibilidad térmica perjudica seriamente a la precisión de las medidas. Este hecho limita su aplicación en los casos que se requiera buena exactitud, 0.01 – 0.03 upH.

El coeficiente térmico de la respuesta del sensor puede situarse en un amplio rango, desde 1 mV/°C a 12 mV/°C. Esto puede deberse a que se han utilizado diferentes métodos de medida, distintos tipos de soluciones o ISFETs con distintos parámetros (W , L ,...). Seguidamente se expone brevemente cómo afecta el cambio de temperatura sobre el electrodo de referencia, la solución, la tensión umbral y el potencial de interfase [9, 10, 11].

Electrodo de referencia: [12] Cuando un electrodo de referencia se sumerge en una solución se crea un potencial de interfase. Generalmente este potencial es pequeño, estable y no debe variar con la solución en la que se sumerge pero

2.6. Inconvenientes de los ISFETs

tiene cierta dependencia térmica. Además diferentes tipos de electrodos de referencia poseen distintos tipos de dependencia térmica.

Un electrodo de referencia de $Ag/AgCl$ con una solución interna de 3.5M KCl, saturada con AgCl, se caracteriza por tener la siguiente dependencia térmica:

$$E_{ref}(T) = [4.905 + 1.410^{-4}(T - 298.16)]mV \quad (2.35)$$

Para un potencial de referencia de 4.905 mV esta dependencia térmica es insignificante.

Solución: [12] Puesto que el pH depende de la actividad en el electrolito de los iones H^+ , y ésta depende de la temperatura debida a su ionización, el pH de la solución también depende de la temperatura. Esta variación del pH afecta directamente a la medida que se realice. La tabla 2.1 indica algunos de los valores estándar para distintas soluciones:

Soluciones	pH (25°C)	CT (pH/°C)
0.05MKH ₃ (C ₂ O ₄)2H ₂ O	1.679	+0.001
0.05MKHC ₈ H ₄ O ₄	4.004	+0.0012
0.025MKH ₂ PO ₄ y0.025MNa ₂ HPO ₄	6.863	-0.0028
0.01MNa ₂ B ₄ O ₇ 10H ₂ O	9.183	-0.0082

Tabla 2.1: Coeficientes térmicos del pH para distintas soluciones [9].

Evaluando los valores mostrados en la tabla 2.1 es evidente que para apreciar un cambio de 0.01pH , dependiendo de la solución, la temperatura debe variar entre 5 y 10°C. Con lo que su importancia dependerá de la aplicación a la que se destine el sensor.

Tensión umbral: [9] Al igual que la tensión umbral de un transistor MOS es función de la temperatura ocurre lo mismo para el caso del sensor ISFET. Su tensión umbral queda definida por la ecuación 2.36.

$$V_t = -\frac{Q_{ss}}{C_{ox}} - \frac{Q_{ox}}{C_{ox}} + \phi_{cs} + 2\Phi_B \quad (2.36)$$

donde

Q_{ss} Son las cargas efectivas por unidad de superficie en la interfase Si-SiO₂.

C_{ox} Capacidad de puerta por unidad de superficie.

Q_{ox} Cargas por unidad de superficie en el óxido.

ϕ_{cs} Diferencia de la función trabajo entre la membrana y el semiconductor.
 Φ_f Potencial del equilibrio electrostático del semiconductor.

Para simplificar el cálculo de la variación térmica se considera el análisis a temperaturas relativamente bajas. Entonces puede decirse que las cargas en el aislante se pueden considerar inmóviles y ϕ_{cs} no varía con la temperatura. De este modo se obtiene la expresión 2.37, [9]:

$$\frac{dV_t}{dT} = - \left(\frac{1}{C_{ox}} \right) \frac{dQ_{ox}}{dT} + 2 \frac{d\Phi_B}{dT} \quad (2.37)$$

para el caso de un dispositivo de canal N, utilizando las ecuaciones 2.38 y 2.39.

$$Q_{ox} = - (4\epsilon_s q N_A \Phi_B)^{1/2} \quad (2.38)$$

$$N_A = n_i \exp \left(\frac{q\Phi_B}{KT} \right) \quad (2.39)$$

El coeficiente térmico puede expresarse como

$$\frac{dV_t}{dT} = - \left[\frac{1}{C_{ox}} \left(\frac{q\epsilon_s N_A}{\Phi_B} \right)^{1/2} + 2 \right] \frac{(0.605 - \Phi_B)}{T} \quad (2.40)$$

La ecuación 2.40 lleva a la conclusión de que la concentración de sustancias dopantes afectan a la dependencia térmica, de modo que si se mantiene en el intervalo $[10^{14}, 10^{15}] \text{ cm}^{-3}$, dependiendo de los parámetros del sensor, la variación térmica se mantiene prácticamente constante. Si se aumenta la concentración de sustancias dopantes la dependencia térmica deja de tener un comportamiento lineal. La gráfica 2.13 ilustra claramente cual es la dependencia térmica de la tensión umbral considerando $t_{ox} = 1500 \text{ \AA}$ $C_{ox} = 2.22 \cdot 10^{-8} \text{ F/cm}^{-2}$, $N_A = 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ y $T = 300 \text{ K}$. En este caso, considerando una variación de 40°C la tensión umbral varía entre $-3.22 \text{ mV/}^\circ\text{C}$ y -3.36 mV/V . Ello supone que su influencia debe considerarse únicamente en función de la aplicación a la que se destine el sensor.

Potencial de interfase: [9] Cuando el sensor entra en contacto con un electrolito, se produce una redistribución de cargas y potencial en la interfase hasta llegar al equilibrio. Para obtener la diferencia de potencial que se establece entre

2.6. Inconvenientes de los ISFETs

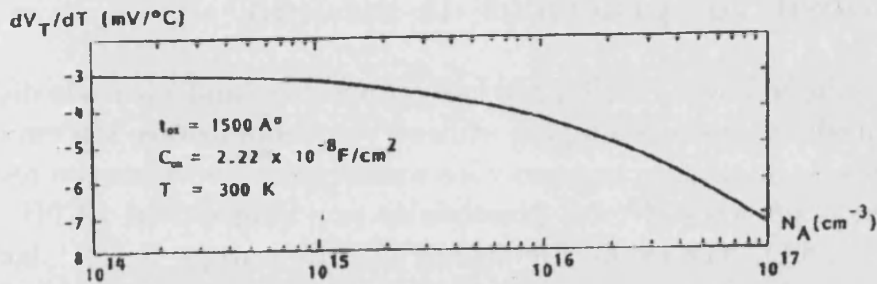


Figura 2.13: Coeficiente térmico de la tensión umbral de un ISFET frente a la concentración de sustancias dopantes, [9].

el aislante y la solución se aplica el modelo de enlaces locales. La expresión que define la dependencia térmica del potencial de interfase, tras una serie de aproximaciones, es:

$$\frac{d\phi}{dT} = -2.303 \left(\frac{R}{F} \right) pH \quad (2.41)$$

siendo

ϕ el potencial que se establece en la interfase dieléctrico-electrólito.

R la constante del gas.

F la constante de Faraday.

Tal como indica la ecuación 2.41 el coeficiente térmico es proporcional al pH. Del mismo modo, considerando la ecuación 2.41, desde el punto de vista teórico la sensibilidad del sensor también depende de la temperatura tal como indica la ecuación 2.42.

$$\frac{dS}{dT} = -2.303 \left(\frac{R}{F} \right) \simeq 0.198 mV/^\circ C \quad (2.42)$$

Es decir, el cambio producido en la sensibilidad frente a un cambio de 10°C debería ser, considerando una sensibilidad ideal de 59mV/pH, de 0.034 unidades de pH. Una vez más hay que decir que la importancia de la influencia térmica en la respuesta del sensor está condicionada por la aplicación de destino.

2.7 Dispositivos prácticos de medida

Desde la introducción de los ISFETs se han propuesto e implementado distintos dispositivos de medida. Los más simples, utilizados en laboratorios, son circuitos montados sobre placas de circuito impreso y los sensores se encapsulan con resina epoxy. Existen diversas patentes [47, 54] presentadas por Bergveld en 1979(U.S. Philips Corporation. USA), patente de Ligtenberg (Cordis Europa N.V.(Holanda)),etc... cuyos circuitos están orientados a solventar los errores producidos fundamentalmente por las derivas temporales o bien por la dependencia térmica. También pueden encontrarse en el mercado dispositivos de medida más sofisticados utilizados para realizar medidas en vivo, en este caso los sensores forman parte de un catéter [54]. El hecho de incluir el ISFET en un catéter hace posible realizar, por ejemplo, análisis de sangre en la propia arteria y monitorizar la concentración de un determinado ion en sangre. En este caso no son tan críticas las derivas ya que pueden realizarse calibraciones del sensor muy continuadas. Este es el mecanismo de medida que utiliza uno de los instrumentos ofrecidos por Cordis Europa N.V.

En aplicaciones de biomedicina se utilizan a menudo estructuras de flujo (FIA) [44, 45, 46] , éstas permiten aprovechar la ventaja del pequeño tamaño del sensor permitiendo disponer de sistemas de medida donde el volumen de la muestra a analizar es muy pequeño. Estas estructuras también tienen como ventaja que su recalibración es fácilmente automatizable y con ello es posible resolver los problemas asociados a las derivas temporales.

Para resolver los inconvenientes asociados a los sensores, derivas temporales y dependencias térmicas, se han propuesto alternativas como la inclusión de una memoria PROM de un modelo analítico para realizar la corrección de la señal proporcionada por el sensor [31]. La empresa Sentron [11] desarrolló un sistema de instrumentación para aplicaciones clínicas que tenía en cuenta los problemas inherentes a los sensores. El sistema consistía en un amplificador analógico flotante y un sistema de procesado digital de los datos que proporcionaba una compensación automática de la dependencia térmica de la sensibilidad y de la deriva temporal.

Si no existiese dependencia térmica de la señal ni derivas temporales la ecuación que permitiría conocer el pH de la solución sería extremadamente sencilla tal como indica la ecuación 6.1.

$$pH = pH_{cal} + \frac{V_{out}}{S} \quad (2.43)$$

Sin embargo es necesario considerar las derivas temporales, DC (mV/h), el coeficiente térmico, TC ($mV/^\circ C$), así como la dependencia térmica de la sensibilidad ($mV/pH^\circ C$). Todas estas dependencias son almacenadas en la memoria y utilizadas para determinar el valor del pH en sangre según la ecuación 2.44.

2.7. Dispositivos prácticos de medida

$$pH = pH_{cal} + \frac{\Delta V_{out} + DC\Delta t + TC\Delta T}{S + \frac{dS}{dT}\Delta T} + 0.0147\Delta T \quad (2.44)$$

donde

$\Delta t(h)$ es el tiempo transcurrido tras realizar la calibración.

$\Delta T(^{\circ}C)$ es la diferencia de temperatura respecto a la temperatura de la calibración.

$0.0147\Delta T(^{\circ}C)$ es un factor corrector debido a la dependencia del pH en sangre.

La ecuación 2.44 resume el procedimiento de medida desarrollado y patentado por Sentron. Se requiere conocer la temperatura de la sangre por ello el propio chip incorpora una resistencia sensible a la temperatura. Se garantiza que el sensor es capaz de medir con una precisión de ± 0.02 upH durante 10h, a pesar de sus derivas temporales y dependencias térmicas. Para obtener medidas fiables es absolutamente necesario conocer con gran precisión el comportamiento o características del sensor que se utiliza, e introducir previamente los factores correctores pertinentes.

Tanto en medidas de campo como en aplicaciones clínicas es evidente que los inconvenientes inherentes a los sensores frenan su desarrollo y es necesario ofrecer soluciones. De un modo u otro siempre es necesario recalibrar para ofrecer una medida fiable, en este trabajo se plantea la posibilidad de realizar medidas absolutas sin necesidad de recalibrar pero previamente habrá que estudiar y eliminar los problemas asociados a los sensores. La ventaja de no calibrar en cada medida realizada se traduce en un ahorro de solución buffer y de tiempo.

Capítulo-2.Principios de funcionamiento

Bibliografía

- [1] Alastair, S.: *Recent Advances in Field-Effect Chemical Microsensors*. Journal of Molecular electronics, V.2, 51-83 (1986).
- [2] Valdés Zaldivar, E.E.: *Análisis Integral del ISFET: Sistema Automatizado de Caracterización*. Trabajo de Investigación, Bellaterra, Abril 1997.
- [3] Sze, S.M.: *Semiconductor Devices. Physics and Technology*. Ed: Wiley.(1985) ISBN-0-471-87424-8.
- [4] Kano, K.: *Semiconductor Devices*. Ed: Prentice Hall, 1998. ISBN- 0-02-361938-4.
- [5] Siu, W.M. ; Cobbold, R.S.C.: *Basic Properties of the Electrolyte-SiO₂-Si System: Physical and Theoretical Aspects*. IEEE Trans Electronic Devices, ED-26 (1979) 1805-1815.
- [6] Zemel J.; Bergveld P.: *Chemically Sensitive Electronic Devices*. Presented at the NATO Advanced Study Institute on Chemically Sensitive Electronic Devices, June 9-21, 1980.
- [7] Sibbald, A.: *Chemical-sensitive Field-Effect transistor*. IEEE Proceedings Vol.130, nº5, october (1983).
- [8] Sibbald, A.: *Recent Advances in Field-Effect Chemical Microsensors*. Journal of Molecular Electronics. Vol.2 51-83 (1986).
- [9] Yates, D. E.; Levine, S.; Healy, T.W.: *Site-binding model of the electrical double layer at the oxide/water interface*. J. Chem. Soc. Faraday Trans., vol.70, 1974, p. 1807-1818.
- [10] Valdés, E.: *Análisis Integral del ISFET: Sistema Automatizado de Caracterización*. Trabajo de Investigación de Tercer Ciclo en Ingeniería Electrónica, 1997. Bellaterra (UAB)1996.
- [11] Baldi, A.: *Estudi i caracterització de l'efecte de la llum i la temperatura en dispositius tipus ISFET*. Proyecto final de carrera, UPC-CNM, Bellaterra 11996.

-
- [12] Valdés, E.: *Desarrollo de una Instrumentación Virtual para la Caracterización de dispositivos ISFET*. Tesis Doctoral, Bellaterra 1998.
- [13] Wlodarski W.; Bergveld P.; Voorthuyzen J.A.: *Threshold voltage variations in N-channel Mos transistors and MOSFET-based sensors due to optical radiation*. Sensors and Actuators, 9 (1986) 313-321.
- [14] Pierret, R. F.; Sah C. T.: *Quantitative analysis of the effects of steady-state illumination of the MOS capacitor*. Solid-State Electron., 13 (1970), part I, 269-288. part II, 289-302.
- [15] Smith, R.L.: *An Integrated Sensor for Electrochemical Measurements*. IEEE Transactions on Biomedical Engineering, Vol. BME-33, n°2, 1986.
- [16] Abdelhamid, E.: *Sensores químicos de estado sólido: isfets y memfets*. Tesis Doctoral, 1988. Bellaterra (UAB).
- [17] Tyagi, M. S.: *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. Ed: John Wiley Sons Inc., Singapore. ISBN:0-471-51-772-0.
- [18] Sedra, S.: *Microelectronics Circuits*. Ed: Oxford University Press, N.York. ISBN: 0-19-51-16-90-9.
- [19] Pierret R. F.: *Field Effect Devices*. V.4. Ed. Addison-Wesley Publishing Company, 1990. ISBN 0-201-12298-7.
- [20] Gui-Hua, W.; Dun, Y.; Yao-Lin, W.: *Isfet Temperature Characteristics*. Sensors and actuators, 11 (1987) 221-237.
- [21] Van den Vlekkert H. H.; Rooij N.F.: *Design, fabrication and characterization of pH-sensitive ISFETs*. Analysis, 1988, v. 16, n°2, p.110-119.
- [22] Bergveld, P.; Sibbald, A.: *Analytical and biomedical applications of ion-selective field-effect transistors, vol.23*. Ed. Elsevier, 1988. ISBN 0-444-42976-X.
- [23] Jung-Chuan Chou; Yii-Fang Wang; Jin-Sung Lin: *Temperature effect of a Si:H pH ISFET*. Sensors and actuators B 62 (2000) 92-96.
- [24] Chauvet, F.; Amari, A.; Martínez, A.: *Stability of silicon nitride/silicon dioxide/silicon electrodes used in pH micro-electronic sensors*. Sensors and Actuators, 6 (1984) 255-267.
- [25] Arnoux, C.; Buser, R.; Decroux, M.; Vlekkert, H.H.; Rooij, N.F.: *Analysis of the structure and drift of Al₂O₃ layers used as pH-sensitive material for pH-ISFETs*. Proc. of Transducers'87, 4th Intl. conference on Solid-State Sensors and Actuators, Tokyo, Japan, June 2-5, 1987, pp. 751-754.

Bibliografia

- [26] Cui, Ch.; Cheung, P.; Yee, S.; Müller, R.: *An Experimental Study of Instability in Inorganic Gate ISFETs*. Sensors and Actuators, B1 (1990) 421-424.
- [27] Chuan, J.; Huang, K.; Sung, J.: *Simulation of time-dependent effects of pH-ISFETs*. Sensors and Actuators B, 62 (2000) 88-91.
- [28] Chuan, J.; Hsiao, C.: *The hysteresis and drift effect of hydrogenated amorphous silicon for ISFET*. Sensors and Actuators B, 66 (2000) 181-183.
- [29] Ito, Y.: *Long-term drift mechanism of Ta₂O₅ gate pH-ISFETs*. Sensors and Actuators B, 64 (2000) 152-155.
- [30] Matsuo, T.; Esaihi, M.: *Methods of isfet fabrication*. Sensors and Actuators, 1 (1981) 77-96.
- [31] Bergveld, P.: *The Development and Application of ISFET-Based Biosensors*. Biosensors, 2 (1986) 15-33.
- [32] Baldi, A.: *Anàlisi i Correcció de les Limitacions en l'Aplicació de Transductors Tipus ISFET* Tesis Doctoral, 2000. Bellaterra (Barcelona).
- [33] Abdelhamid, E.: *Sensores Químicos de Estado Sólido: ISFETs y MEMFETs*. Tesis Doctoral, 1998. Bellaterra (Barcelona).
- [34] Buck, R.P.; Hackleman, D. E.: *Field Effect Potentiometric Sensors*. Anal. Chem., 49 (1977) 2315-2321.
- [35] Moss, S.D.; Janata, J.; Johnson, C.C.: *Potassium Ion-Sensitive Field-Effect Transistor*. Anal. Chem., 47 (1975) 2238-2243.
- [36] Kelly, R.G.: *Microelectronic Approaches to Solid State Ion Selective Electrodes*. Electrochim. Acta, 22 (1977) 1-8.
- [37] Smith, R.; Scott, D.C.: *An Integrated Sensor for Electrochemical Measurements*. IEEE Trans. Biomed. Eng., BME-33 (1986) 83-90.
- [38] Bergveld, P.; Berg, A.; Wal, P.D.; M. Skowronska-Ptasinska; E. J. R. Sudhölter; D. N. Reinhoudt: *How Electrical and Chemical Requirements for REFETs May Coincide*. Sensors and Actuators, 18 (1989) 309-327.
- [39] Comte, P.A.; Janata, J.: *A Field-Effect Transistor as a solid-State Reference Electrode*. Anal. Chim. Acta, 101 (1978) 247-252.
- [40] Perrot, H.; Jaffrezic-Renault, N.; Rooji, N. F.; Vlekkert, H.H.: *Ionic detection Using Differential Measurements Between an Ion-Sensitive FET and a Reference FET*. Sensors and Actuators, 20 (1989) 293-299.

- [41] Merlos, A.: *Desarrollo tecnológico para la fabricación de ISFETs con contactos posteriores*. Tesis Doctoral, 1993. Bellaterra (UAB).
- [42] Mas, R.: *Desenvolupament de Polímers Fotocurables per l'Encapsulació Automatitzada de Microsensors de pH Basats en Transductors Tipus ISFET*. Treball de Recerca de Tercer Cicle en Ciències Químiques, Bellaterra (UAB), setembre, 1998.
- [43] Janata, J.: *Chemical Selectivity of Field-effect Transistors*. Sensors and Actuators, 12 (1987) 121-128.
- [44] Alegret, S.; Alonso, J.; Bartrolí, J.; Domenech, J.; Jaffrezic, N.; Duvault, Y.: *Flow-trough pH-ISFET detector for flow-injection analysis*. Analytica Chimica acta, 222 (1989) 373-377.
- [45] Schoot, B.; Jeanneret, S.; Berg, A.; Rooji, N.: *A silicon integrated miniature chemical analysis system*. Sensors and Actuators B, 6 (1992) 57-60.
- [46] Alegret, S.; Bartrolí, J.; Jiménez-Jorquera, C.; del Valle, M.; Domínguez, C.; Esteve, J.; Bausells, J.: *Flow-trough pH-ISFET + reference-ISE as integrated detector in automated FIA determinations*. Sensors and Actuators B, 7(1992) 555-560.
- [47] Vlekkert, H.; Rooy, N.: *Apparatus for determining the activity of an ion (pion) in a liquid*. Patent, 17, august, 1984.
- [48] Ligtenberg, G.; Veld, A.: *Apparatus for selectively measuring ions in a liquid*. Patent, 16, august, 1984.
- [49] Bergveld, P.: *Device for measuring a quantity which influences a field-effect transistor*. Patent, 22, october, 1979.
- [50] Shimada, K.; Yoshimochi, H.; Yano, M.; Shibatani, K.: *Compensating temperature dependent characteristic changes in ion-sensitive FET transducers*. Patent, 24, april, 1981.
- [51] Ligtenberg, G.; Leuvel, J.: *Isfet-based measuring device and method for correcting drift*. Patent, 29, october, 1984.
- [52] Connery, J.; Shaffer, E.: *Temperature compensation for potentiometrically operated isfets*. Patent, 31, january, 1990.
- [53] McCarron, R.; Gray, J.: *Apparatus and method for operating an isfet at multiple drain current and gate-source voltages allowing for diagnostics and control of isopotential points*. Patent, 2, may, 1997.

Bibliografia

- [54] Koning, G.; Bergveld, P.: Electrochemical sensing apparatus with in situ calibration. Patent, 10, march, 1981.

Bibliografia

Capítulo 3

Metodología experimental, hardware

El principal objetivo del presente trabajo es implementar un nuevo circuito de acondicionamiento que forme parte de un sistema de instrumentación virtual y permita caracterizar sensores químicos de estado sólido, conocidos como ISFETs. Por ello, en primer lugar se analizan los distintos circuitos de caracterización utilizados hasta el momento, citando ventajas y desventajas de los mismos. A su vez se introducen nuevos circuitos de caracterización que aportan notables mejoras y por tanto poseen mayores prestaciones. También se ha diseñado un circuito de automatización que permitirá realizar la caracterización simultánea de 8 isfets, su finalidad es optimizar el tiempo dedicado a la obtención de resultados experimentales. Por último se establece una comparativa entre los diferentes circuitos analizados.

3.1 Diseño del circuito electrónico

El modo más adecuado de polarizar un ISFET es mantener su tensión drenador-surtidor y corriente drenador-surtidor constantes, tal como se indicó en el capítulo anterior. Este modo de polarización hace que la variación de tensión producida en la puerta del sensor, tal como indica la ecuación 3.1, sea directamente proporcional a la variación de pH.

$$S = -\frac{\partial \Psi_o}{\partial pH} \quad (3.1)$$

Dicha variación es debida a los cambios de potencial generados en la interfase dieléctrico-electrolito producidos por las distintas concentraciones de iones H^+ . Únicamente puede establecerse un punto de operación constante, tensión y corriente de polarización fija, si se utiliza un circuito realimentado o bien se establece dicho punto de operación de modo automático.

Veamos en primer lugar cómo se comporta el ISFET partiendo del comportamiento de un transistor MOS. Siguiendo la teoría de primer orden aplicada a los transistores MOS, en la región lineal ($V_{ds} < V_{gs} - V_t$), se cumple la siguiente relación

$$I_{ds} = \beta \left[(V_{gs} - V_t)V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \right] \quad (3.2)$$

donde β es una constante que depende de la geometría del dispositivo, V_t es la tensión umbral, V_{gs} y V_{ds} son las tensiones, en continua (d.c.), de puerta y drenador respectivamente. La tensión umbral está relacionada con las cargas de la zona de depleción del sustrato, la función trabajo del metal, los estados de la interfase y las cargas fijas en el óxido.

La corriente de polarización depende tanto de la tensión de puerta como de la tensión de polarización aplicada al sensor, tal como indica la ecuación 3.3. Así pues, la ecuación en régimen de pequeña señal (a.c.) de la corriente de polarización (i_{ds}) viene dada por la ecuación 3.4.

$$\Delta I_{ds} = \left[\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right]_{V_{ds}=cte} \Delta V_{gs} + \left[\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{ds}} \right]_{V_{gs}=cte} \Delta V_{ds} \quad (3.3)$$

$$i_{ds} = G v_{gs} + \frac{v_{ds}}{R_c} \quad (3.4)$$

donde v_{gs} y v_{ds} son las tensiones de puerta y drenador, en régimen a.c., referidas a masa. Las ecuaciones 3.5 y 3.6 corresponden a la conductancia mutua (G) y a la resistencia del canal (R_c) respectivamente.

$$G = \left(\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{ds}} \right)_{V_{ds}=const} = \beta V_{ds} \quad (3.5)$$

$$\frac{1}{R_c} = \left(\frac{\partial I_{ds}}{\partial V_{gs}} \right)_{V_{gs}=const} = \beta [V_{gs} - V_t - V_{ds}] \quad (3.6)$$

Para poder aplicar las ecuaciones anteriores a los ISFETs hay que tener en cuenta las siguientes consideraciones. Para un ISFET V_{gs} se mantiene constante y es V_t quien contiene la información, en cambio para un MOS V_{gs} varía y V_t se mantiene constante.

Así pues, para polarizar correctamente el sensor, teniendo en cuenta la ecuación 3.4, las condiciones de polarización para pequeña señal deben ser las siguientes: para

3.2. Análisis de los circuitos tradicionales

conseguir que la respuesta del sensor sea insensible a la resistencia del canal debe mantenerse v_{ds} a cero, además si también se mantiene i_{ds} nula se consigue a su vez que v_{gs} sea nula. Por tanto, las medidas obtenidas serán independientes de las resistencias parásitas asociadas a las difusiones de drenador y fuente.

Estas condiciones de polarización pueden conseguirse de dos modos. La primera posibilidad (A) es mantener $i_{ds} = 0$ mediante un lazo de realimentación que permita ajustar de modo automático el potencial del electrodo de referencia, y a su vez del líquido, con respecto a la fuente y el drenador. La segunda posibilidad (B) consiste en realizar un ajuste automático de los potenciales de la fuente y el drenador con respecto a un potencial constante del líquido, generalmente a masa.

- (A) Cualquier cambio en V_t debido a la variación de pH es compensado por una variación de V_{gs} a través del electrodo de referencia, manteniendo su punto de operación constante. La desventaja de este sistema es que el líquido no puede estar referenciado a masa, este hecho puede no ser conveniente en algunas condiciones de polarización ya que impone una limitación importante, es necesario asignar un electrodo de referencia por cada ISFET.
- (B) El líquido se conecta a masa directamente a través del electrodo de referencia y el circuito debe ser tal que sea capaz de mantener en todo momento I_{ds} y V_{ds} constantes. Así pues cualquier cambio en la concentración del líquido quedará reflejado en la respuesta del sensor, es decir se observará un cambio en la tensión del surtidor del sensor.

3.2 Análisis de los circuitos tradicionales

Como ya se ha indicado en el apartado anterior el sensor puede polarizarse de dos modos, en función de la conexión del electrodo de referencia: Conexión a tensión variable, (V_{gs}) y conexión a tensión fija, (masa).

Ambos son válidos con la salvedad de que su uso está limitado por el tipo de caracterización a la que deba someterse el sensor. Seguidamente se presentan algunos de los circuitos utilizados para caracterizar o medir la respuesta en tensión del sensor. En cada caso se ha analizado el comportamiento del circuito tanto desde el punto de vista ideal como desde el punto de vista real. Para conocer las expresiones reales de tensión y corriente de polarización se han tenido en cuenta los siguientes parámetros:

- Tensiones de offset de los amplificadores operacionales (V_{os}) y su dependencia térmica (\dot{V}_{os}).
- Corrientes de polarización de los amplificadores operacionales (I_p e I_n).
- Tolerancias de las resistencias (t) y su dependencia térmica. (\dot{R}).

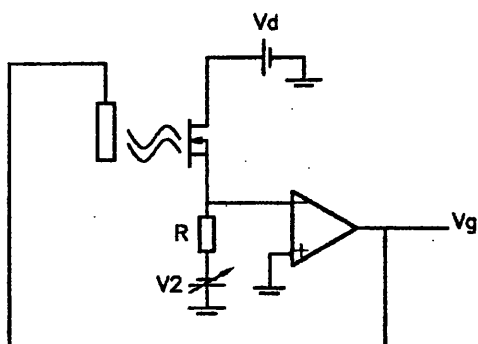


Figura 3.1: Circuito 1

Circuito 1 [3] El circuito de la figura 3.1 se caracteriza por tener realimentación negativa donde el electrodo de referencia forma parte del lazo de realimentación. Es un circuito muy útil y de gran sencillez para realizar medidas en el laboratorio, no obstante hay que decir que las desventajas que ofrece también son importantes. La principal desventaja es que necesita utilizar un electrodo de referencia por cada ISFET, esto hace que se desaproveche una de las principales características del sensor en cuanto a su pequeño tamaño. Además si por cualquier motivo una burbuja de aire se sitúa en la puerta del sensor es suficiente para saturar el amplificador operacional al romper el lazo de realimentación.

Las ecuaciones que fijan el punto de operación ideal son las siguientes:

$$I_{ds} = \frac{V_2}{R} \quad (3.7)$$

$$V_{ds} = V_d \quad (3.8)$$

Las ecuaciones 3.9 y 3.10 indican las ecuaciones reales del punto de operación.

$$I_{ds} = I_n + \frac{V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T + V_2}{R(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)} \quad (3.9)$$

$$V_{ds} = V_d - V_{os} - \dot{V}_{os}\Delta T \quad (3.10)$$

3.2. Análisis de los circuitos tradicionales

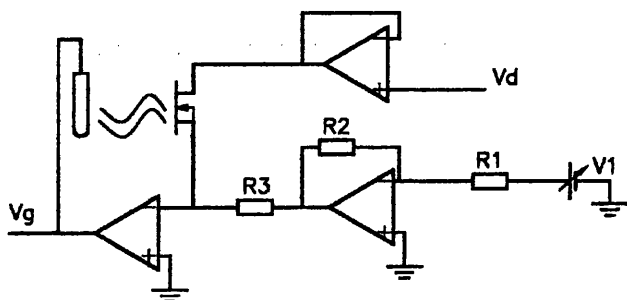


Figura 3.2: Circuito 2

Circuito 2 [11] En este caso el funcionamiento del circuito, figura 3.2 es el mismo, controlando la tensión y corriente de polarización con las fuentes de tensión V_d y V_1 respectivamente. La única diferencia respecto al circuito anterior se encuentra en el modo de fijar la corriente de polarización.

Así pues, las expresiones de la corriente y tensión de polarización considerando los componentes electrónicos ideales son:

$$I_{ds} = \frac{R_2}{R_1 \cdot R_3} \cdot V_1 \quad (3.11)$$

$$V_{ds} = V_d \quad (3.12)$$

Al igual que en el caso anterior si se considera el comportamiento real del circuito y se analiza su comportamiento se obtienen las ecuaciones 3.13 y 3.14.

$$I_{ds} = I_n \pm \frac{V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T}{R_3(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)} \pm \left(\frac{R_2(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)}{R_1(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)} + 1 \right) \frac{V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T}{R_3(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)} + \frac{R_2(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)}{R_1(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)R_3(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)} V_1 - \frac{R_2(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)I_n}{R_3(1 \pm t + \dot{R}\Delta T)} \quad (3.13)$$

$$V_{ds} = V_d + 2(V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T) \quad (3.14)$$

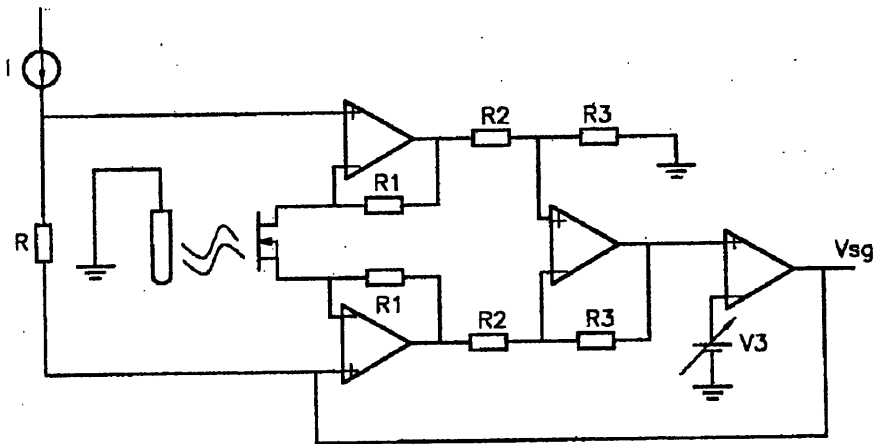


Figura 3.3: Circuito 3

Circuito 3 [4] Este circuito, figura 3.3, se conoce con el nombre de seguidor drenador-surtidor. Su nombre se debe a que su configuración permite fijar no sólo la corriente de polarización sino también la tensión drenador-surtidor. El punto de operación se establece de tal modo que aunque se produzca un cambio en la concentración de iones del líquido, donde se encuentra sumergido el sensor, la tensión drenador-surtidor no se ve afectada por el cambio. Para hacer posible este funcionamiento es condición necesaria que la tensión drenador-surtidor sea flotante. Esta configuración mejora el método de acondicionamiento del sensor puesto que permite fijar permanentemente las condiciones de polarización y medir la respuesta del sensor frente a cambios de concentración.

En el caso ideal las ecuaciones 3.15 y 3.16 fijan el punto de operación.

$$I_{ds} = \frac{\left(\frac{R2}{R3}\right) \cdot V_3 - V_{ds}}{2 \cdot R1} \quad (3.15)$$

$$V_{ds} = I \cdot R \quad (3.16)$$

Desde el punto de vista del comportamiento real las ecuaciones 3.15 y 3.16 quedan modificadas tal como indican las ecuaciones 3.17 y 3.18.

3.2. Análisis de los circuitos tradicionales

$$I_{ds} = \frac{\left(1 + \frac{2R2(1+t+\dot{R}\Delta T)}{R3(1+t+\dot{R}\Delta T)}\right) (V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T) + R2(1+t+\dot{R}\Delta T)I_{os}}{2R1(1-t+\dot{R}\Delta T)} + \frac{(-V_3 + 2(V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T)) \frac{R2(1+t+\dot{R}\Delta T)}{R3(1+t+\dot{R}\Delta T)} + 2(V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T)}{2R1(1-t+\dot{R}\Delta T)} \quad (3.17)$$

$$- \frac{R(1+t+\dot{R}\Delta T)I}{2R1(1-t+\dot{R}\Delta T)}$$

$$V_{ds} = I \cdot R(1+t+\dot{R}\Delta T) - 2(V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T) \quad (3.18)$$

Circuito 4 [12, 13] Sus características son prácticamente las mismas que en el caso anterior. La ventaja que ofrece frente al circuito anterior se encuentra en la posibilidad de ajustar la sensibilidad del circuito, es decir, el acondicionamiento de su respuesta permite que sea mucho más fácil de interpretar. Con V_r se ajusta la corriente de polarización para una determinada concentración, generalmente pH 7, y la resistencia R_5 tiene como finalidad ajustar la sensibilidad del circuito tal como indica la ecuación 3.19.

$$V_o = \left(1 + \frac{R5}{R4}\right) \cdot V_{sg} \quad (3.19)$$

En cierto modo es una desventaja puesto que como se mostrará posteriormente la corriente de polarización influye en el coeficiente térmico del potencial que se genera en la interfase. Por tanto, se contribuye a disminuir la precisión de las medidas si no se mantiene constante la temperatura.

Las ecuaciones 3.20 y 3.21 determinan el punto de operación ideal.

$$I_{ds} = \frac{\frac{R2}{R3} \cdot V_{ref} - V_{ds}}{2R1} \quad (3.20)$$

$$V_{ds} = I \cdot R \quad (3.21)$$

Considerando los componentes electrónicos reales el punto de operación se modifica tal como indican las ecuaciones 3.17 y 3.18, es decir, exactamente igual como ocurre en el circuito 3.3.

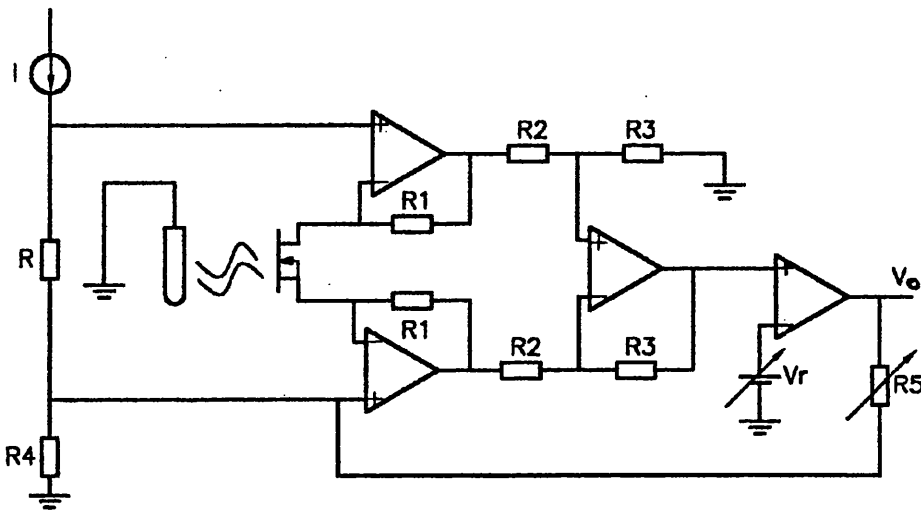


Figura 3.4: Circuito 4

Circuito 5 [1] El circuito de la figura 3.5 posee las mismas características, en cuanto a su funcionamiento y posibles aplicaciones, que el circuito 3. Debe destacarse como principal ventaja la sencillez del circuito, consiguiendo lo mismo con menor número de componentes electrónicos y con ello disminuyendo los errores debidos a las tolerancias y derivas térmicas de los mismos.

$$I_{ds} = I_2 \quad (3.22)$$

$$V_{ds} = I_1 \cdot R \quad (3.23)$$

Considerando las características reales del circuito y suponiendo las fuentes de corriente (I_1 , I_2) ideales, las ecuaciones 3.24 y 3.25 determinan el punto de operación.

$$I_{ds} = I_2 + I_p \quad (3.24)$$

$$V_{ds} = I_1 \cdot R(1 + t + \dot{R}\Delta T) \quad (3.25)$$

3.2. Análisis de los circuitos tradicionales

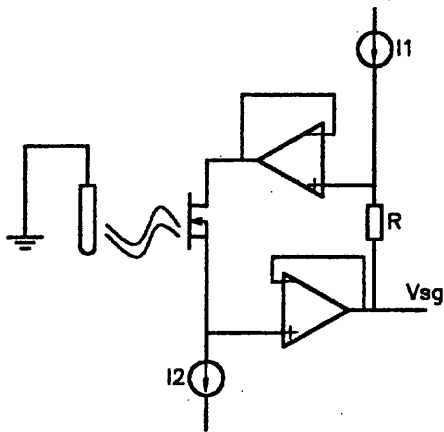


Figura 3.5: Circuito 5

Circuito 6 [1, 2] Este último circuito no es de gran utilidad, figura 3.6, debido a su configuración. Aunque al iniciar cualquier prueba de test se fije el punto de operación, la corriente de polarización (I_{ds}) variará al cambiar la concentración del líquido y requerirá ser ajustada de nuevo. Por tanto si se utiliza como circuito acondicionador del sensor es necesario disponer de un sistema rápido que sea capaz de ajustar dicho punto de operación al observarse cualquier cambio en la respuesta del sensor.

Las ecuaciones 3.26 y 3.27 determinan el punto de operación ideal del sensor.

$$I_{ds} = \frac{V_{gs}}{R} \tag{3.26}$$

$$V_{ds} = V_d \tag{3.27}$$

Las ecuaciones 3.28 y 3.29 corresponden al caso real.

$$I_{ds} = -\frac{V_0 + V_{os} + V_{os}\Delta T}{R(1 + t + R\Delta T)} + I_n \tag{3.28}$$

$$V_{ds} = V_d - (V_{os} + V_{os}\Delta T) \tag{3.29}$$

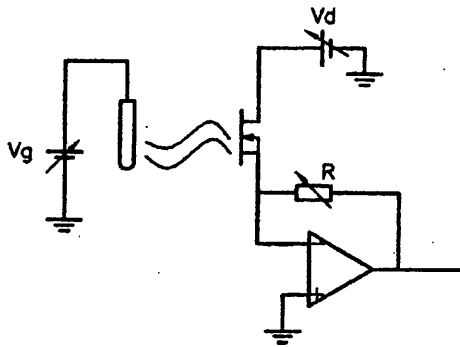


Figura 3.6: Circuito 6

3.3 Diseño e implementación de nuevos circuitos de polarización

Tal como se ha mostrado en el apartado anterior se utilizan diversos circuitos acondicionadores o de caracterización aplicados en el estudio o utilización de los sensores químicos de estado sólido. Estos circuitos han permitido profundizar en el conocimiento de los ISFETs desde su descubrimiento. No obstante hay que considerar las ventajas y desventajas que ofrece cada uno de ellos, en función del estudio que se quiera realizar sobre el sensor con la finalidad de elegir el circuito apropiado. Por tanto, se ha creído conveniente implementar un circuito alternativo que sea válido para cualquier prueba, sencillo, robusto que fije un punto de operación estable y que sea totalmente controlable mediante computador. Para ello en primer lugar debe tenerse en cuenta cual es el modo más correcto de polarizar el sensor y por supuesto cuales son las pruebas básicas a las que se somete el isfet para su caracterización en el laboratorio.

Condiciones de polarización del sensor El diseño del circuito, al igual que la elección de los componentes electrónicos, debe ser muy cuidadoso puesto que las señales eléctricas son de bajo nivel (mV, μA).

Los nuevos circuitos deben tener el electrodo de referencia conectado a masa, de este modo no es necesario incluir un nuevo electrodo de referencia por ISFET o circuito de polarización, esta condición es muy importante como se verá más adelante.

Además es requisito indispensable que la tensión de polarización (V_{ds}) sea flotante, siempre que el electrodo de referencia esté conectado a masa. De este modo el terminal fuente del sensor contiene la información y su tensión puede variar libremente dependiendo de las características del líquido en el que se sumerja, es decir,

3.3. Diseño e implementación de nuevos circuitos de polarización

de la concentración de iones H^+ .

Dependiendo de la prueba que se realice las condiciones de polarización pueden exigir distintos puntos de operación. Seguidamente se exponen las pruebas que generalmente se realizan en un laboratorio para caracterizar el sensor.

Pruebas a realizar

- Curva de transconductancia (tensión umbral).
- Repetibilidad.
- Estabilidad.
- Calibración (sensibilidad).

A continuación se indica en qué consisten las pruebas de caracterización que suelen realizarse para conocer el comportamiento del sensor:

Curva de transconductancia. Representa la relación entre la corriente I_{ds} con respecto a la tensión de puerta V_{gs} , manteniendo la tensión V_{ds} constante. Esta prueba se realiza para una solución con pH constante. Al cambiar la concentración de la solución y realizar de nuevo la prueba se aprecia cómo afecta a la respuesta del sensor, provocando un desplazamiento de su tensión umbral.

Prueba de repetibilidad. En este caso se mantienen constantes tanto la corriente como la tensión de polarización. Se adquiere la respuesta del sensor sumergiéndolo alternativa y sucesivamente en dos o tres soluciones de distinta concentración. La finalidad de esta prueba es comprobar si el sensor ofrece siempre la misma tensión de respuesta V_{gs} ante un mismo valor de pH.

Prueba de estabilidad. Las condiciones de polarización se mantienen idénticas al caso anterior con la salvedad de que las medidas se realizan utilizando una única solución. El sensor se mantiene sumergido en la solución durante un tiempo determinado, adquiriendo su respuesta para conocer la deriva temporal de la misma.

Prueba de calibración. En esta prueba el sensor se polariza con tensión y corriente drenador-surtidor constantes. Se adquiere la respuesta del sensor, V_{GS} , para diferentes concentraciones de la solución y finalmente se obtiene la sensibilidad del sensor, (mV/pH).

La finalidad común de todas las pruebas es profundizar en el conocimiento del sensor. Los protocolos de caracterización no están restringidos, de echo Yoshitaka [15] propone un nuevo protocolo para evaluar la sensibilidad y predecir la estabilidad

del sensor. Para demostrar su validez en las pruebas utiliza sensores estables e inestables donde la inestabilidad ha sido provocada intencionadamente en el proceso de fabricación mediante la adición de flúor en el dieléctrico (Ta_2O_5). En dicho protocolo el sensor se ilumina con luz fluorescente de intensidad mayor a 1000 lux de manera intermitente. Los resultados de su trabajo indican que los sensores con pequeñas derivas no modifican su respuesta cuando se someten a este protocolo. En cambio aquellos sensores que presentan mayor inestabilidad cuando se iluminan modifican notablemente su respuesta. Estos resultados implican que el principal origen de las derivas temporales se debe a la interfase dieléctrico-electrólito. Este protocolo permite conocer con mayor rapidez cómo van a ser las derivas temporales de los sensores.

3.4 Circuito de polarización: V_{ds} constante, I_{ds} variable

Conocidas las pruebas básicas que se realizan sobre el sensor se ha diseñado e implementado un nuevo circuito de polarización con el cual pueden realizarse dichas pruebas. Dicho circuito se controla de modo automático para garantizar, en la medida de lo posible, la repetibilidad de las pruebas y establecer las comparaciones pertinentes entre los resultados experimentales obtenidos. El primer objetivo fue implementar un circuito que se caracterizase por ser sencillo, robusto y de tamaño reducido. El primer prototipo del circuito implementado se muestra en la figura 3.7. Como puede apreciarse se distinguen cuatro bloques, cada uno de éstos realiza una función propia. A continuación se explica cada uno de los bloques que forman el circuito de polarización.

Bloque 1 Este bloque tiene como finalidad polarizar el sensor con una tensión drenador-surtidor constante y flotante. Para ello, se utiliza una fuente de corriente flotante (I_o) que provoca una caída de tensión ideal entre los terminales de R_x de valor:

$$V_{ds} = R_x \cdot I_o \quad (3.30)$$

el amplificador operacional configurado como seguidor es el que hace posible la transmisión de esta caída de tensión a los terminales del sensor. La tensión de polarización real considerando la tolerancia de la resistencia (t), su dependencia térmica (\dot{R}) y la no linealidad de la fuente (γ) viene dada por la ecuación 3.31.

$$V_{ds} = V_{os} + \dot{V}_{os} \Delta T + R_x (1 + t + \dot{R} \Delta T) (I_o (1 + \gamma) - I_p) \quad (3.31)$$

3.4. Circuito de polarización: V_{ds} constante, I_{ds} variable

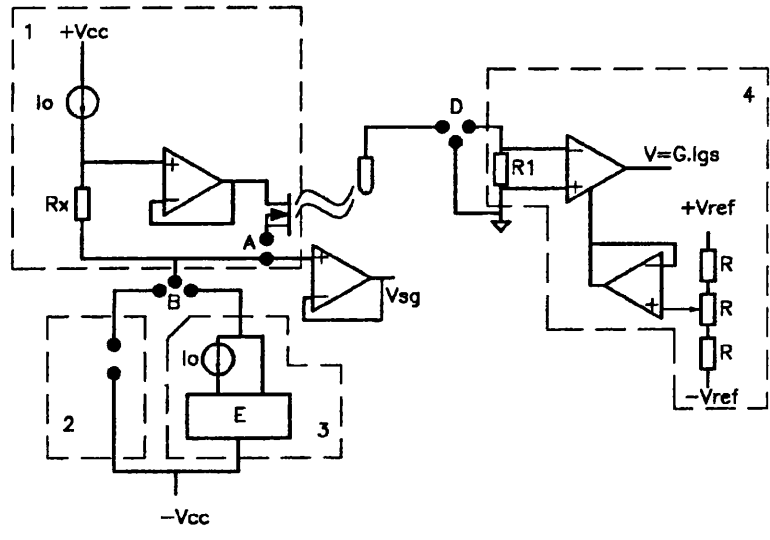


Figura 3.7: Circuito de polarización I_{ds} variable y V_{ds} constante, circuito 7.

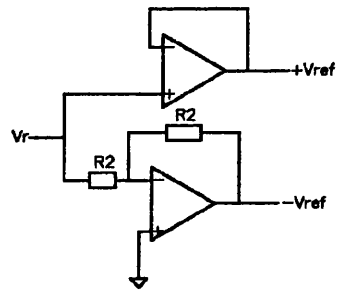


Figura 3.8: Tensiones de referencia del circuito 7 donde se utiliza la referencia de tensión AD-581 para fijar V_r .

En este bloque se dispone de una conexión auxiliar (jumper A), situada en la fuente del sensor, en la que se conecta un amperímetro electrométrico controlado de forma remota mediante el bus IEEE488 (GPIB). De este modo es posible verificar, durante la realización de cualquiera de las pruebas experimentales, su correcto funcionamiento mediante la adquisición de la corriente de polarización del sensor.

El jumper B conecta el bloque central del circuito bien con el bloque 2 o bien con el bloque 3, la conexión adecuada depende de la prueba que se vaya a realizar.

Bloque 2 Tan sólo dispone del jumper C cuya finalidad es conectar al circuito una fuente de alimentación y medida, programable vía GPIB. Con ella se controla de modo automático la corriente de polarización del sensor pudiendo fijar cualquier valor de corriente. Así pues, si quiere polarizarse el sensor con una corriente de $100\mu A$ la fuente de alimentación y medida debe programarse con una corriente de $200\mu A$ puesto que la fuente de corriente flotante I_o proporciona $100\mu A$. La ecuación 3.32, indica la relación que se debe considerar al programar la fuente de alimentación y medida.

$$I_{ds} = I_{K2400} - I_o \quad (3.32)$$

donde I_{K2400} es la corriente de la fuente de alimentación y medida.

La ecuación 3.33 indica cual es la corriente de polarización del sensor teniendo en cuenta la no linealidad del espejo de corriente.

$$I_{ds} = I_{K2400} - I_o(1 \pm \gamma) \quad (3.33)$$

Bloque 3 Implementa una fuente de corriente flotante de $200\mu A$ de tal modo que permite fijar una corriente de polarización del sensor de $100\mu A$. Esto es posible porque en el bloque 1 se utiliza otra fuente de corriente flotante (I_o) de $100\mu A$. De este modo los $100\mu A$ restantes son los que constituyen la corriente de polarización del sensor. Las ecuaciones 3.34 y 3.35 indican la corriente de polarización del sensor en el caso ideal y real respectivamente.

$$I_{ds} = 2I_o - I_o = I_o \quad (3.34)$$

$$I_{ds} = 2I_o(1 \pm \gamma) - I_o(1 \pm \gamma) \quad (3.35)$$

3.4. Circuito de polarización: V_{ds} constante, I_{ds} variable

Bloque 4 Con este bloque se mide la corriente de puerta del sensor. Se trata de un convertidor corriente-tensión implementado con un amplificador de instrumentación. El amplificador operacional configurado como seguidor se utiliza para ajustar la tensión de referencia. Además se implementó un circuito adicional, mostrado en la figura 3.8, para garantizar la estabilidad de las tensiones de referencia V_{ref} y $-V_{ref}$.

Por último decir que el jumper D es el que hace posible la conexión de este último bloque con el electrodo de referencia o por el contrario conectar el electrodo de referencia directamente a masa.

3.4.1 Elección de los componentes

Las señales eléctricas con las que se trabaja son de bajo nivel, esta característica obliga a realizar una cuidadosa elección de los componentes. Así mismo, los componentes elegidos deben garantizar la estabilidad del circuito tanto en derivas térmicas, derivas temporales, impedancias de entrada y corrientes de polarización de entrada todo ello con la finalidad de garantizar la estabilidad y repetibilidad del circuito. Los componentes utilizados se han clasificado en activos y pasivos.

Componentes pasivos. Están representados por resistencias y condensadores. En cuanto a las resistencias se han escogido las implementadas con tecnología de película metálica por poseer una excelente relación entre su precio y la tolerancia (1%) así como su bajo coeficiente de temperatura. Las capacidades empleadas si bien no intervienen de forma directa en el funcionamiento del circuito, sí realizan una función de desacoplo de las dos alimentaciones existentes en él haciendo que éstas sean lo más limpias posibles de perturbaciones. Se han empleado capacidades de tantalio y electrolíticas.

Componentes activos. Han sido cuatro los tipos empleados en los circuitos de las figuras 3.7 y 3.8: el amplificador operacional, el amplificador de instrumentación, fuentes de corriente flotantes y referencias de tensión.

- **Amplificador operacional:** Es uno de los componentes básicos en todo circuito acondicionador. Debido a que las señales eléctricas son de bajo nivel se consideró conveniente seleccionar un amplificador operacional que se caracterizase por poseer una impedancia de entrada muy elevada y unas corrientes de polarización de entrada también poco comunes, en el rango de los fA. Estas características exigen utilizar un amplificador operacional con grado electrométrico. El componente seleccionado es el modelo OPA128 de la firma Texas Instruments. Entre sus especificaciones cabe considerar las que le confieren grado electrométrico como son, a 25° :

-Corriente de polarización de entrada máxima: 75 fA

- Tensión de offset a la entrada máxima: $500 \mu V$
- Resistencia de entrada: $R_{in} > 1T\Omega$
- Capacidad de entrada: 1 pF
- Deriva térmica de la tensión de offset: $5\mu V/^{\circ}C$

Por último dentro de la categoría de los amplificadores operacionales se ha empleado también un segundo tipo que permite implementar una etapa electrónica convencional sin poseer el grado electrométrico. Es el modelo OP07 el cual es un amplificador operacional de muy baja tensión de offset ($30\mu V$) que se emplea comúnmente en instrumentación electrónica en aplicaciones de DC.

- Fuentes de corriente: Debido a la configuración del circuito de polarización y el comportamiento propio del sensor, para el cual no pueden fijarse los niveles de tensión, se ha seleccionado el circuito integrado REF200 de la firma Texas Instruments. Éste implementa internamente dos fuentes de corriente flotantes de $100\mu A$ y un espejo de corriente, los tres bloques que forman el integrado son totalmente independientes. El integrado no posee pines de alimentación convencionales, basta con aplicar una diferencia de potencial de $2.5V$ o más entre los terminales de la fuente de corriente para obtener una corriente de $100\mu A$. Características que deben resaltarse son su baja deriva térmica, menor de $25\text{ppm}/^{\circ}C$, e impedancia de salida mayor de $500M\Omega$.
- Amplificador de instrumentación: Los amplificadores de instrumentación se caracterizan por su inherente rechazo del ruido en modo común y amplificación de la señal de entrada diferencial. Se ha seleccionado el componente INA116 de la firma Burr-Brown caracterizado por sus extremadamente bajas corrientes de polarización, concretamente $3fA$. Es necesario un integrado de estas características puesto que se utiliza para medir la corriente de puerta siendo ésta del orden de nA . Internamente está constituido por tres amplificadores operacionales y seis resistencias dispuestas de tal modo que con una resistencia externa se puede variar su ganancia en el rango de 1 a 1000.
- Referencia de tensión: Las referencias de tensión proporcionan una tensión de continua cuya función es la de servir de referencia para otros circuitos electrónicos. Con el objeto de minimizar errores con el autocalentamiento, las referencias de tensión tienen poca capacidad de suministrar corriente, ésta toma valores prácticos en el rango de los mA . En este caso la corriente que suministra es más que suficiente. Los requerimientos primordiales de una referencia de tensión son exactitud y estabilidad tanto con la temperatura como con el tiempo. El coeficiente térmico de

3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

la tensión de referencia es de $100ppm/^{\circ}C$ o menor.

El modelo seleccionado para el diseño del circuito ha sido el AD-581 de la firma Texas Instruments. Suministra una tensión de referencia de 10V.

3.4.2 Verificación experimental del circuito

La figura 3.9 corresponde a la configuración del circuito de caracterización con el que se obtiene la sensibilidad, la deriva temporal y la repetibilidad de la respuesta del sensor, V_{gs} . En este caso se conecta el bloque 1 del circuito 3.7 con el bloque 3, estableciendo una corriente de polarización del sensor de $200 \mu A$.

Las tablas 3.1 y 3.2 muestran los resultados obtenidos en algunas de las pruebas realizadas, concretamente corresponden a las pruebas de calibración y repetibilidad. En ellas se muestra que el sensor se ha polarizado con $471 \mu A$ y $100.1 \mu A$. La desviación de estos valores frente a los que generalmente se usan ($500 mV$ y $100 \mu A$) se debe a la utilización de una resistencia $R_x = 470 \Omega$ ya que la fuente de corriente I_o provoca una caída de tensión en bornes de la resistencia de $470 \mu A$. Los resultados experimentales verifican el correcto funcionamiento del circuito reproduciendo las pruebas básicas que caracterizan a los sensores. El error relativo máximo cometido en las pruebas es del 0.1% en cuanto a la corriente de polarización y del 0.2 % en la tensión de polarización, con estos datos experimentales puede concluirse que el circuito es adecuado y garantiza la estabilidad del punto de operación.

La figura 3.10 muestra la segunda configuración del circuito 3.7. Está correspondiente a la conexión del bloque 1 con el bloque 2 de tal modo que mediante el control remoto de la fuente de alimentación y medida (K2400) se varía la corriente de polarización del sensor. Esta configuración es necesaria para obtener las curvas de transconductancia de los sensores ya que exige realizar un barrido de la corriente de polarización.

La figura 3.11 ilustra las curvas de transconductancia obtenidas para distintos pHs. En ellas se aprecia claramente cómo afecta la variación de pH a la respuesta del sensor provocando el desplazamiento de su tensión umbral.

3.5 Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

Como se ha explicado en el apartado anterior se ha introducido un nuevo circuito de polarización que permite fijar un único punto de operación o bien cambiar el punto de operación de modo automático utilizando una fuente de alimentación y medida. Dicho circuito presenta dos inconvenientes que pueden ser mejorados. El primer inconveniente se encuentra en el modo de variar la tensión V_{ds} , esta tensión está restringida por los valores estándar de R_x y además el valor de dicha tensión sólo puede modificarse manualmente mediante el cambio de la resistencia R. El segundo inconveniente es debido a que requiere la conexión de equipos de medida de precisión

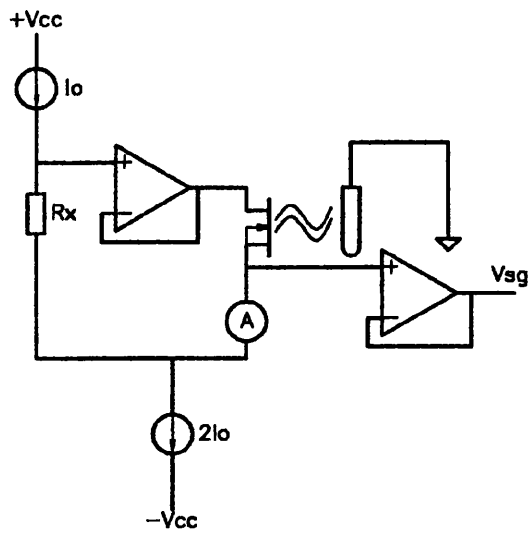


Figura 3.9: Configuración del circuito acondicionador 3.7 para la obtención de la sensibilidad, repetibilidad y respuesta temporal del sensor.

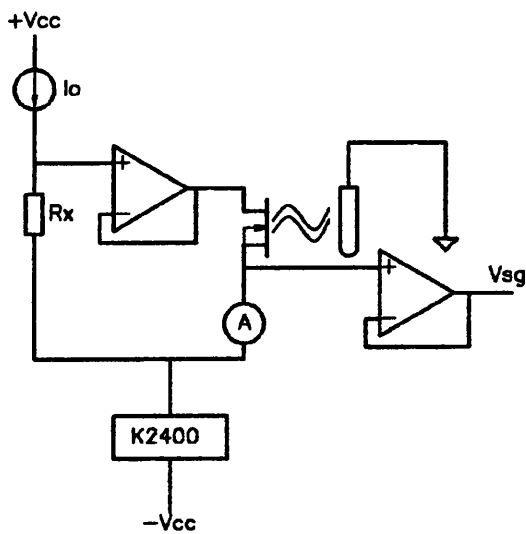


Figura 3.10: Resultados experimentales correspondientes a las curvas de transconductancia para distintos valores de pH.

3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

V_{ds} (mV)	I_{ds} (μA)	ph	V_{gs} (mV)
471	100.1	2.32	53
471	100.1	2.85	82
471	100.1	3.65	127
471	100.1	4.43	171
471	100.1	5.01	202
471	100.1	5.97	255
471	100.1	6.9	304
471	100.1	7.46	336
471	100.1	8.23	382
471	100.1	9.3	437
471	100.1	9.94	471
471	100.1	11.02	528
471	100.1	11.57	565

Tabla 3.1: *Resultados experimentales correspondientes a una prueba de calibración.*

V_{ds} (mV)	I_{ds} (μA)	ph	V_{gs} (mV)
471	100.1	7.12	214
471	100.1	4.17	61
471	100.1	7.12	212
471	100.1	4.17	61
471	100.1	7.12	213
471	100.1	4.17	61
471	100.1	7.12	212
471	100.1	4.17	60

Tabla 3.2: *Resultados experimentales correspondientes a una prueba de repetibilidad.*

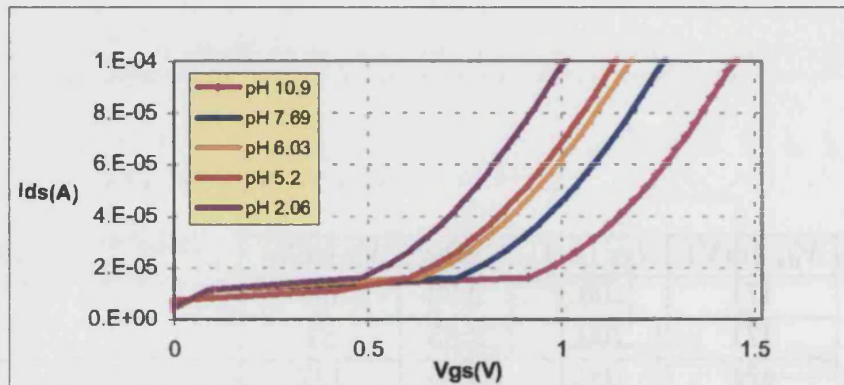


Figura 3.11: Configuración del circuito acondicionador 3.7 para la obtención de la curva de transconductancia del sensor.

controlables IEEE488, con el correspondiente coste que ello supone, en el sistema de instrumentación global. Así mismo, la utilización de dichos equipos de medida hace que la ventaja de disponer de un circuito de pequeña dimensión no tenga sentido puesto que el sistema de instrumentación global sigue siendo voluminoso. Ello hace muy difícil el disponer de un posible isfet-metro portátil.

Por tanto, el siguiente objetivo que se plantea es implementar un segundo circuito de polarización que mejore sus prestaciones y que permita prescindir de los instrumentos de medida. Las nuevas modificaciones no deben afectar a la exactitud de las medidas. Es necesario implementar un sistema de instrumentación que sea fácil de transportar, de dimensiones reducidas y por supuesto que aporte ventajas frente a los circuitos tradicionales expuestos anteriormente. Es decir, cada módulo de medida o control debe implementarse de un modo más sencillo y disminuir el coste económico del sistema de instrumentación.

La figura 3.12 ilustra el esquema de los distintos bloques que implementan el nuevo circuito de polarización, éstos son:

- (A) Circuito básico de polarización.
- (B) Control de la tensión drenador-surtidor, V_{ds} .
- (C) Control de la corriente, I_{ds} .
- (D) Medida de la corriente de polarización.

cuyo funcionamiento ideal se explica en el siguiente apartado.

3.5.1 Comportamiento ideal

Circuito básico de polarización (A). El bloque A de la figura 3.13 ilustra el circuito base que permite polarizar el sensor con tensión drenador-surtidor cons-

3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

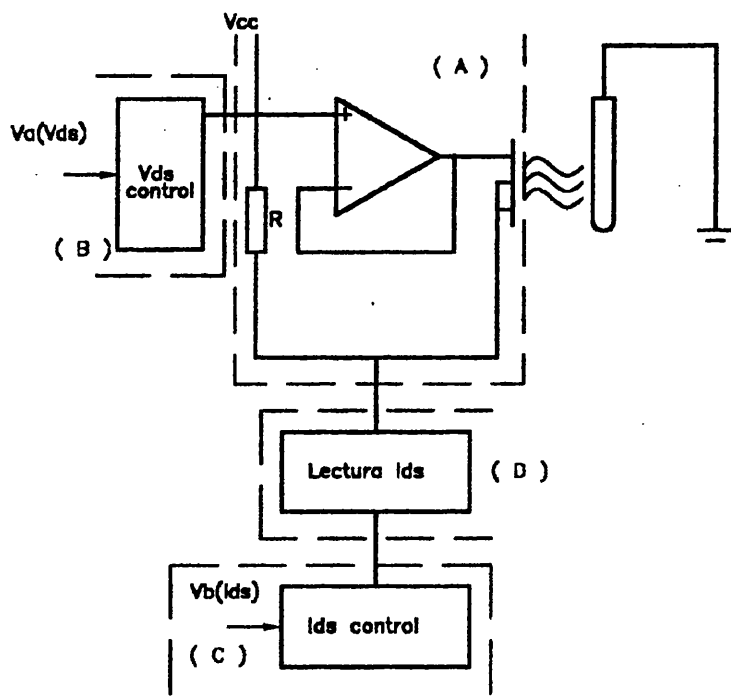


Figura 3.12: Diagrama de bloques del circuito de polarización I_{ds} y V_{ds} variables, circuito 8.

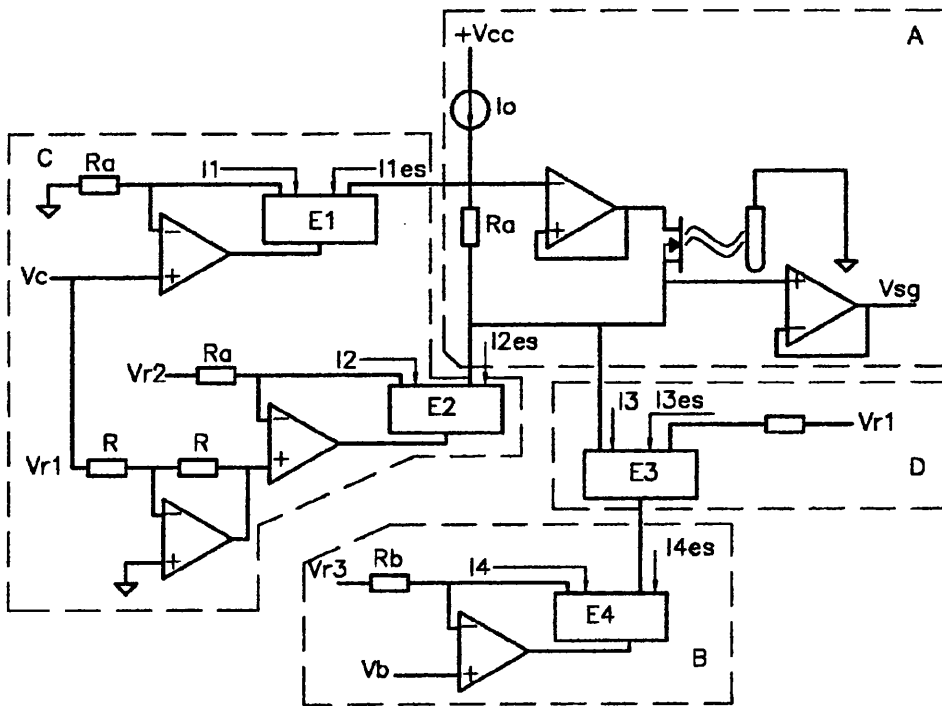


Figura 3.13: Circuito 8, I_{ds} y V_{ds} .

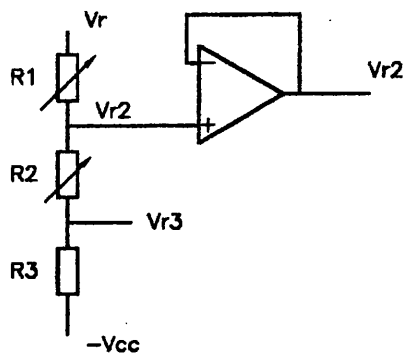


Figura 3.14: Tensiones de referencia del circuito 8, V_{r2} y V_{r3} .



3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

tante y flotante. La fuente de corriente I_o se caracteriza por ser flotante, ésta provoca una caída de tensión constante entre los terminales de la resistencia R_x de valor $V_{R_x} = I_o \cdot R_x$, que es transmitida al sensor mediante el amplificador operacional que trabaja en modo seguidor. Dicha caída de tensión es flotante, requisito indispensable ya que el terminal fuente del sensor debe tener completa libertad para variar su tensión dependiendo de la concentración de iones H^+ de la solución en la que se sumerja.

Control de la tensión drenador-surtidor (B). El bloque B de la figura 3.13 tiene como finalidad controlar la caída de tensión entre los terminales de la resistencia R_x , realiza un control indirecto de la tensión de polarización del sensor. En el primer circuito implementado, figura 3.7, la tensión de polarización aplicada al sensor dependía exclusivamente de la resistencia R_x y de la fuente de corriente flotante I_o .

Para controlar de modo automático la caída de tensión en bornes de la resistencia R_x puede utilizarse una resistencia variable implementada con transistores MOS tal como se indica en Chudobiak [17]. Esta solución no es la más adecuada puesto que se necesita una tensión de polarización flotante de modo que su implementación es compleja. Por otra parte también puede utilizarse una resistencia controlada digitalmente pero para ello se requiere disponer de señales digitales, esto hace que el circuito aumente las señales sobre las que actuar para obtener una misma finalidad, además de incrementar el coste del sistema de instrumentación. El bloque presentado tan sólo requiere de una señal analógica, con la tensión V_c se controlan las corrientes $I1_{es}$ e $I2_{es}$, de este modo es posible controlar la caída de tensión entre los terminales de R_x . Esta configuración permite además de controlar la tensión V_{ds} que ésta sea flotante, requisito indispensable para obtener la correcta polarización del sensor. Las ecuaciones que fijan las corrientes de este subcircuito son:

$$I1 = \frac{V_c}{R_a} \quad (3.36)$$

$$I1_{es} = I1 \quad (3.37)$$

$$I2_{es} = I_o - I1_{es} \quad (3.38)$$

$$I2 = I2_{es} \quad (3.39)$$

La ecuación 3.40 indica cual es la relación que se establece entre V_c , las resistencias del circuito, la fuente de corriente y la tensión de polarización del sensor.

$$V_c = \left[\frac{R_a}{R_x} \cdot V_{ds} \right] - R_a \cdot I_o \implies V_{ds} = \frac{R_x (V_c + R_a I_o)}{R_a} \quad (3.40)$$

Así pues, en este caso la única limitación para establecer la tensión de polarización queda fijada por la precisión de la señal de control V_c .

Control de la corriente I_{ds} (C). El bloque C de la figura 3.13 sustituye a la fuente de alimentación y medida del primer circuito, figura 3.7, e implementa una fuente de corriente flotante controlada por tensión. La corriente de dicha fuente viene dada por la expresión:

$$I4 = I4_{es} = \frac{V_{R3} - V_b}{R_b} \quad (3.41)$$

La corriente que finalmente polarizará el sensor no será $I4_{es}$ sino $I3$ ya que se utiliza un bloque intermedio(D) para obtener información de la corriente de polarización I_{ds} . La ecuación 3.42 muestra la relación de I_{ds} con la tensión de control V_b .

$$I_{ds} = \frac{V_{R3} - V_b}{2R_b} \quad (3.42)$$

Medida de la corriente de polarización (D). Debido a los niveles tan bajos de corriente requeridos para polarizar el sensor se ha considerado que la medida de la corriente debe hacerse de forma indirecta de modo que no se alteren los niveles de corriente y tensión aplicados al sensor. En Keithley [22] pueden encontrarse diversos circuitos para medir corriente de bajo nivel pero todos ellos son incompatibles con el circuito que se presenta. El motivo de tal incompatibilidad es que se requiere de nuevo un amperímetro flotante y que no afecte a la corriente de polarización. Por ello, se ha hecho uso de un espejo de corriente auxiliar que sólo es necesario para el caso en que se quiera verificar la corriente de polarización. Así pues la corriente que realmente polariza el sensor es:

$$I3 = \frac{I4}{2} \quad (3.43)$$

Por tanto la corriente que circula por la otra rama del espejo es

$$I3_{es} = I3 \quad (3.44)$$

3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

Para conocer la corriente de polarización se ha añadido la resistencia R_c . La corriente I_{3es} provoca una caída de tensión, en bornes de R_c , proporcional a la corriente de polarización tal como muestra la ecuación 3.45. Esta tensión correctamente amplificada, utilizando un amplificador de instrumentación, facilita la lectura de la corriente evitando perturbar el circuito.

$$V_{R_c} = R_c \cdot I_{3es} \quad (3.45)$$

3.5.2 Comportamiento real

El circuito presentado en el apartado anterior no es ideal y debido a los niveles tan bajos de corriente (μA) y tensión (mV) con los que se trabaja es conveniente analizarlo teniendo en cuenta las fuentes de error que pueden contribuir a falsear la respuesta del sensor. Así pues en este apartado se analiza cómo afectan a las medidas los siguientes factores:

- Tensiones de offset de los amplificadores operacionales (V_{os}) y su dependencia térmica (\dot{V}_{os}).
- Corrientes de polarización de los amplificadores operacionales (I_p e I_n).
- Tolerancias de las resistencias (t) y su dependencia térmica (\dot{R}).
- Dependencia térmica de las tensiones de referencia (\dot{V}_{ri}).
- La no linealidad del espejo de corriente (γ).

Seguidamente se presenta el análisis de cada uno de los bloques que implementan el circuito considerando las fuentes de error indicadas anteriormente.

Control de la tensión de polarización, V_{ds} . La figura 3.15 ilustra el bloque B implementado para controlar la tensión de polarización, dicho control se lleva a cabo variando la tensión V_c . Considerando:

$$I_b = \frac{I_p + I_n}{2} \quad (3.46)$$

$$I_{os} = I_p - I_n \quad (3.47)$$

se cumplen las siguientes relaciones:

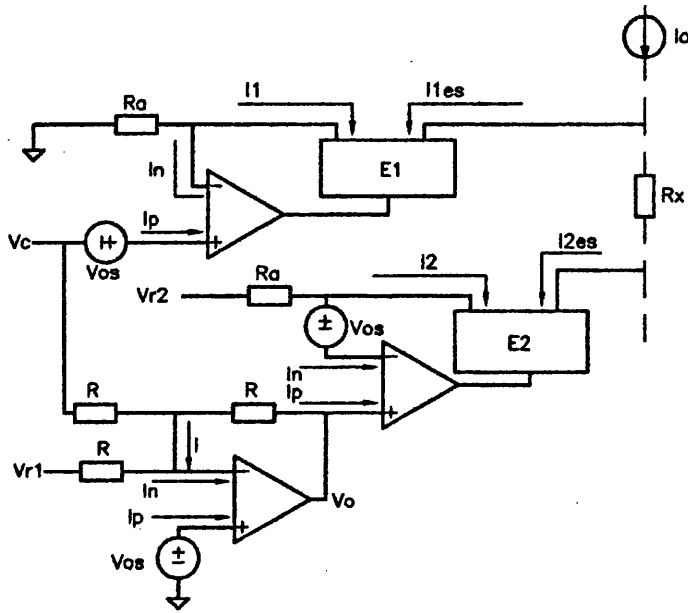


Figura 3.15: Circuito real del bloque B, control V_{ds} .

$$I_n + I_1 = -\frac{V_c + (V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T)}{R_a(1 + t + \dot{R}\Delta T)} \quad (3.48)$$

Desarrollando la ecuación 3.48 se obtienen las siguientes ecuaciones:

$$I_1 = -\left(I_b - \frac{I_{os}}{2}\right) - \frac{(V_{os} + \dot{V}_{os}\Delta T) + V_c}{R_a \cdot (1 + t + \dot{R}_a\Delta T)} \quad (3.49)$$

$$I_{1es} = I_1 \cdot (1 + \gamma) \quad (3.50)$$

Para calcular I_2 las ecuaciones de nudos viene dada por:

$$I_n + \frac{V_{os} - V_{r1}}{R} + \frac{V_{os} - V_c}{R} + \frac{V_{os} - V_o}{R} = 0 \quad (3.51)$$

3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

y desarrollando éstas se obtiene la expresión final dada por la ecuación 3.52.

$$\begin{aligned}
 I_2 = & \frac{R_{o2} \cdot (1 + \dot{R}_{or2} \cdot \Delta T) \left(I_b + \frac{I_{os}}{2} \right) + V_{r2} \cdot (1 + \dot{V}_{r2} \cdot \Delta T) + V_{os} + \dot{V}_{os} \cdot \Delta T}{R_a \cdot (1 + t + \dot{R}_a \cdot \Delta T)} \\
 & - \frac{4 \cdot (V_{os} + \dot{V}_{os} \cdot \Delta T) - V_{r1} \cdot (1 - \dot{V}_{r1} \cdot \Delta T) + \left(I_b - \frac{I_{os}}{2} \right) \cdot R \cdot (1 + \dot{R} \cdot \Delta T)}{R_a \cdot (1 + t + \dot{R}_a \cdot \Delta T)} \\
 & - \frac{V_c}{R_a \cdot (1 + t + \dot{R}_a \cdot \Delta T)} - I_b + \frac{I_{os}}{2}
 \end{aligned} \tag{3.52}$$

$$I_{2es} = I_2 \cdot (1 + \gamma) \tag{3.53}$$

La tensión de referencia V_{r2} también se modifica al considerar el efecto de las corrientes de polarización y la tensión de offset tal como ilustra la figura 3.16 siendo:

$$R_{o2} = \frac{(R_2 + R_3) \cdot R_1}{R_1 + R_2 + R_3} \tag{3.54}$$

$$V_{or2} = V_{r2} - I_p R_{o2} \pm V_{os} \tag{3.55}$$

Por tanto la tensión de polarización aplicada al sensor viene dada por la ecuación (3.56)

$$V_{ds} = I_{2es} \cdot R_x \cdot (1 + t + \dot{R}_x \Delta T) + V_{os} + \dot{V}_{os} \Delta T \tag{3.56}$$

y el error relativo de la tensión de polarización corresponde a la ecuación 3.57.

$$\epsilon_r = \frac{I_{2es} R_x (t + \dot{R}_x \Delta T) \pm V_{os} + \dot{V}_{os} \Delta T}{I_{2es} R_x} 100 = \left(t + \dot{R}_x \Delta T + \frac{V_{os} + \dot{V}_{os} \Delta T}{I_{2es} R_x} \right) 100 \tag{3.57}$$

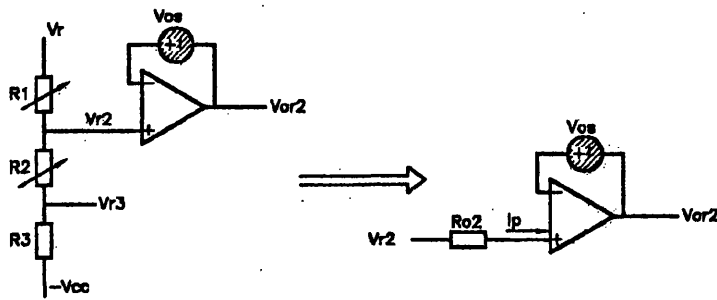


Figura 3.16: Circuito real de las tensiones de referencia.

Control de la corriente de polarización, I_{ds} . La figura 3.17 muestra el circuito de control de la corriente de polarización, aplicada al sensor. Las ecuaciones que definen las distintas corrientes del circuito vienen dadas por las ecuaciones de nudos 3.58, 3.59 y 3.60.

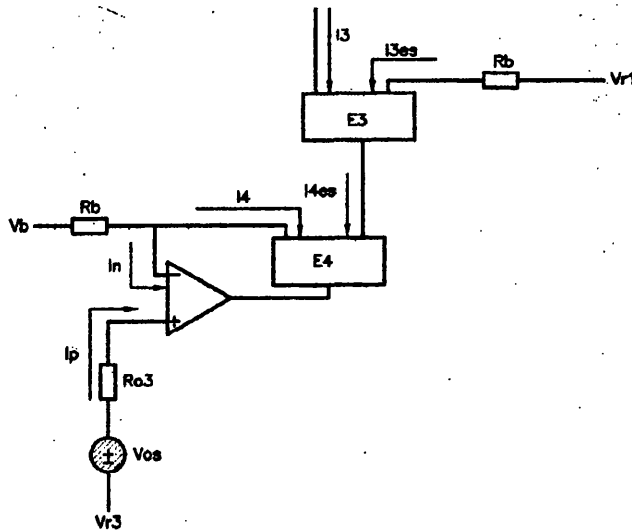


Figura 3.17: Circuito real del bloque C, control I_{ds} .

$$\frac{V_b - V_n}{R_b} = I_n + I_4 \quad (3.58)$$

$$V_p = V_n \quad (3.59)$$

3.5. Circuito de polarización: V_{ds} e I_{ds} variables

$$\frac{V_{r3} + V_{os} - V_p}{R_{o3}} = I_p \quad (3.60)$$

siendo

$$R_{o3} = \frac{(R1 + R2) \cdot R3}{R1 + R2 + R3} \quad (3.61)$$

Finalmente las ecuaciones que definen la corriente de polarización del sensor son:

$$I4 = \frac{\left[V_b - V_{r3} \cdot (1 + \dot{V}_{r3} \cdot \Delta T) \right] + (I_b + \frac{I_{gs}}{2}) \cdot (R_{o3} + \dot{R}_{or3} \cdot \Delta T)}{R_b \cdot (1 + t + \dot{R}_b \cdot \Delta T)} \quad (3.62)$$

$$+ \frac{V_{os} + \dot{V}_{os} \cdot T}{R_b \cdot (1 + t + \dot{R}_b \cdot \Delta T)}$$

$$I4_{es} = I4 \cdot (1 + \gamma) \quad (3.63)$$

$$I3 = \frac{I4_{es}}{2 + \gamma} \quad (3.64)$$

$$I3_{es} = I3 \cdot (1 + \gamma) \quad (3.65)$$

Por tanto la corriente de polarización del sensor se expresa como:

$$I_{ds} = \frac{I4_{es}}{2 + \gamma} \quad (3.66)$$

y cuyo error relativo viene dado por la ecuación 3.67.

$$\epsilon_r = \frac{\gamma}{2 + \gamma} 100 \quad (3.67)$$

3.5.3 Elección de los componentes

La elección de los componentes electrónicos que implementan el nuevo circuito de polarización debe ser igual de cuidadosa que en el caso anterior puesto que las señales eléctricas siguen siendo de bajo nivel. Del mismo modo deben distinguirse dos tipos de componentes, activos y pasivos.

Pasivos Se han utilizado el mismo tipo de componentes, es decir, resistencias implementadas con tecnología de película metálica así como capacidades electrolíticas y de tántalo.

Activos Siguen utilizándose amplificadores operacionales, amplificador de instrumentación (INA116), fuentes de corriente flotantes (REF200) y referencias de tensión (AD581).

En la implementación del circuito que nos ocupa se han sustituido los amplificadores operacionales OPA128, utilizados en el primer circuito, por otros de uso común de la firma Texas Instruments (TL084). Este cambio está plenamente justificado por dos razones. La primera se debió a que tanto el bloque de control de la tensión de polarización como el bloque que controla la corriente de polarización disponen de tensiones de referencia, V_{r2} y V_{r3} , que es posible ajustar como convenga, utilizando dos potenciómetros. Por ello aunque las prestaciones de los TL084 son peores, esencialmente la tensión de offset, esta variación puede compensarse con un ajuste adecuado de las tensiones de referencia. La segunda razón es el coste económico, por ser componentes electrónicos de uso común resultan mucho más baratos. Las características más importantes del amplificador operacional TL084 son a 25°C:

- Corriente de polarización de entrada máxima: 200 pA
- Tensión de offset a la entrada: 3 mV
- Resistencia de entrada: 1 T Ω
- Deriva térmica de la tensión de offset: 18 $\mu V/^{\circ}C$

No obstante, previamente a la implementación del circuito y partiendo de las ecuaciones obtenidas en el análisis real del circuito se plantea, considerando las características reales proporcionadas por el fabricante, cual es el amplificador operacional más adecuado para que el error cometido al fijar el punto de operación sea mínimo. La tabla 5.2 muestra los errores teóricos para temperaturas ambiente de 0°, 25° y 50°C. Para el cálculo teórico de los errores se han considerado los valores típicos proporcionados por los fabricantes [24, 25, 26]. Se aprecia, como se podía esperar, que el error absoluto es menor si se utiliza el amplificador operacional OPA128. Pero debe considerarse hasta qué punto la diferencia entre los errores de

3.6. Circuito aplicado a la caracterización simultánea de varios sensores

ambos amplificadores operacionales puede ser decisiva para el buen funcionamiento del circuito. De todas las corrientes mostradas en la tabla tan sólo es importante la corriente de polarización y en ella se aprecia, a 25°C, una diferencia de $0.124\mu A$. Por tanto, se puede sustituir el amplificador operacional TL084 por el OPA128 y no se apreciará diferencia alguna significativa en el funcionamiento del circuito.

T(°C)	0	25	50	25
Error(μA)	E_{abs}	E_{abs}	E_{abs}	E_{abs}
I1	2.222	2.005	2.231	0.76
I2	5.344	5.004	5.338	1.244
I3	1.539	1.107	1.548	0.609
I4	1.59	1.156	1.598	0.41
$I_{ds} = I4_{es}$	2.054	1.653	2.054	1.529
V_{ds}	5.71	5	5.782	1.246
TL084			OPA128	

Tabla 3.3: Tabla de errores teóricos absolutos del circuito 3.13, implementado con los amplificadores operacionales TL084 y OPA128.

Las gráficas 3.18 y 3.19 muestran los errores absolutos experimentales de las corrientes del circuito así como el error absoluto que se comete al fijar la tensión de polarización del sensor. En el Anexo A se presentan tanto los errores absolutos como los errores relativos de las corrientes del circuito y de la tensión de polarización V_{ds} . La corriente I3 es la que presenta un mayor error siendo éste de $1\mu A$ mientras que el error de la corriente de polarización del sensor no supera los $0.5\mu A$. Respecto a la tensión de polarización, el máximo error cometido es inferior a 1mV. Si se consideran las condiciones típicas en las que trabaja el sensor, $100\mu A$ y 500mV, los errores que se comenten tanto en la corriente de polarización como en la tensión de polarización son de 0.4% y 0.1% respectivamente. Estos valores verifican el correcto funcionamiento del nuevo circuito de acondicionamiento.

3.6 Circuito aplicado a la caracterización simultánea de varios sensores

Tras analizar los circuitos aplicados a la caracterización o acondicionamiento de un único ISFET, tanto teórica como experimentalmente, se plantea el siguiente objetivo: diseñar e implementar un nuevo circuito que sea capaz de caracterizar o adquirir la respuesta de varios ISFETs simultáneamente con el fin de agilizar las pruebas de test. Un circuito de este tipo es importante para algunas aplicaciones, como por ejemplo en biomedicina, donde es útil disponer de varios sensores para medir distintas muestras. Una posible solución, en biomedicina, consiste en incluir en un

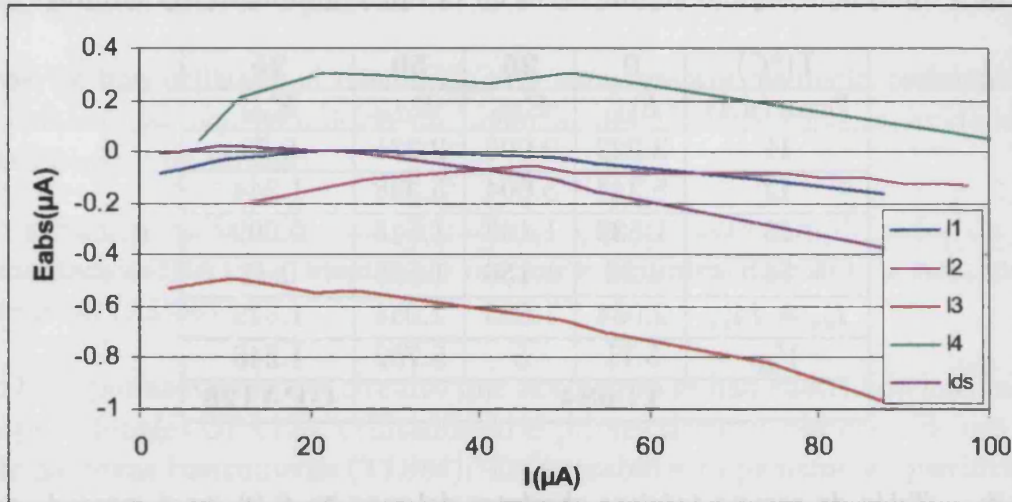


Figura 3.18: Errores experimentales de las corrientes, circuito 8. El error relativo máximo es del 0.4%.

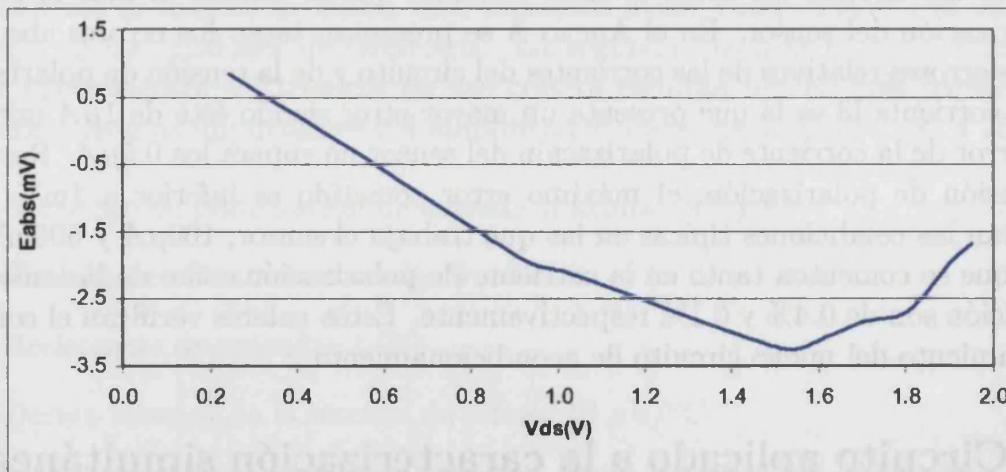


Figura 3.19: Errores experimentales de la tensión V_{ds} aplicada al sensor, circuito 8. El error máximo relativo es del 0.7%.

3.6. Circuito aplicado a la caracterización simultánea de varios sensores

mismo chip diversos sensores que permitan medir la concentración de distintos tipos de iones, por el contrario si se requiere realizar medidas sobre distintas muestras simultáneamente no es viable esta solución. La solución más usual consiste en acondicionar varios sensores y multiplexar las señales proporcionadas por los mismos de tal modo que un único circuito sea compartido por todos los ISFETs. También cabe la posibilidad de hacer uso de un circuito capaz de polarizar varios isfets simultáneamente sin multiplexar el circuito de polarización, este es el objetivo que se plantea. En este caso el circuito es más complejo pero permite disponer de mayor flexibilidad ya que es posible polarizar los sensores bajo distintas condiciones de tensión y corriente. Así pues se ha diseñado un nuevo circuito capaz de caracterizar cualquiera de los sensores conectados para verificar su funcionamiento y controlar automáticamente el punto de operación así como la adquisición de la respuesta de los sensores.

Este circuito permitirá agilizar el estudio de los sensores y como consecuencia se optimizará el tiempo requerido para el mismo. Aunque la implementación de un circuito de automatización no puede considerarse como una tarea propia de investigación considero que es necesaria. Su necesidad está plenamente justificada porque para establecer las bases del comportamiento de los sensores estudiados se requieren muchas horas de pruebas. Un circuito de automatización capaz de caracterizar varios ISFETs simultáneamente puede suponer un ahorro de tiempo de varias semanas.

En la bibliografía consultada se han encontrado algunos circuitos de automatización, [1, 3, 23] en ella se hallan descritas diversas configuraciones mostradas a nivel de esquemas eléctricos. La finalidad de los mismos consiste en obtener la mayor información posible con el menor tiempo. De este modo se avanza con mayor rapidez en el conocimiento de los sensores para ello se mide la respuesta de varios isfets de modo multiplexado. Pero en ellos o bien, si hay varios sensores, se utiliza un circuito para cada uno de ellos o bien el circuito se aplica a dos isfets y se comparte el circuito acondicionador, ambas configuraciones carecen de la posibilidad de ejercer un control automático sobre el punto de operación. Existen otras configuraciones más sencillas como es el hacer uso de tarjetas de adquisición para aumentar el número de sensores a medir pero esta posibilidad requiere del uso de varias tarjetas, si el número de sensores aumenta, lo que puede significar un aumento considerable del coste económico del sistema o circuito de medida.

Es posible diseñar e implementar un circuito en el que puedan conectarse multitud de sensores para su caracterización pero en principio no es el objetivo que se persigue. Se llegó a un compromiso entre el tiempo de que se disponía, el material a utilizar y las ventajas que podrían obtenerse. Por supuesto en un circuito de este tipo se pueden considerar multitud de posibilidades lo cual conlleva a una mayor complejidad. Por ello se ha creído conveniente diseñar un primer circuito de automatización que disponga al menos de las prestaciones del circuito 3.13, capaz de caracterizar un máximo de 8 sensores.

La figura 3.20 muestra el esquema eléctrico del circuito de automatización. En

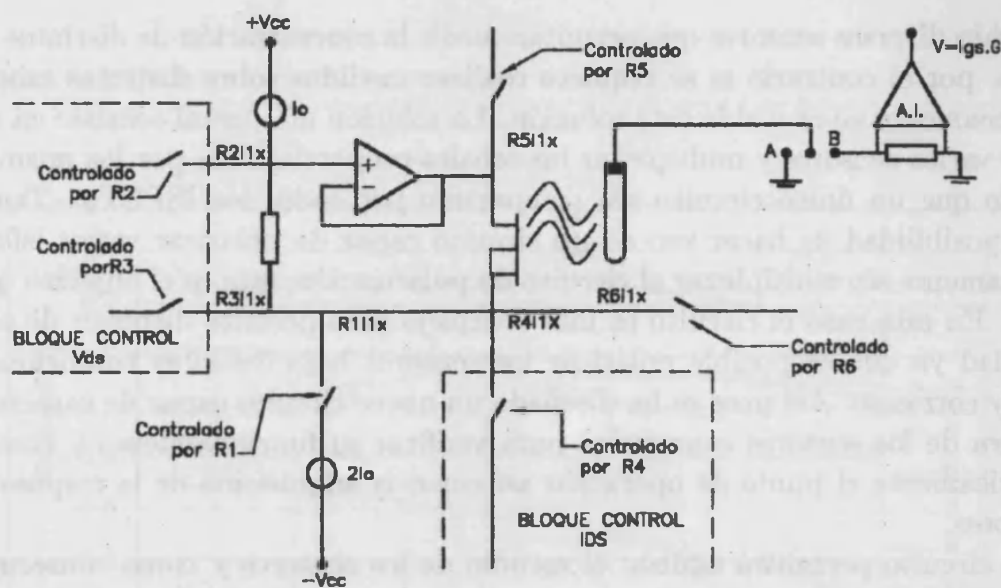


Figura 3.20: Esquema eléctrico del circuito base para un único sensor.

ella sólo se ha representado uno de los circuitos de polarización, físicamente la globalidad del circuito está formada por 8 circuitos como el representado. Se utilizará un único electrodo de referencia compartido por todos los sensores, éste puede conectarse directamente a masa o bien, en el caso de que se necesite conocer la corriente de puerta, a una resistencia. Siguen utilizándose dos bloques de control que ofrecen la posibilidad de variar las condiciones de polarización, tanto en corriente como en tensión. Es necesario incluir conmutadores para establecer las distintas configuraciones que permite el circuito. Por cada sensor se utilizan seis conmutadores cada uno de los cuales lleva asociada su propia señal de habilitación. Así pues, el circuito propuesto incluye 48 conmutadores y por tanto 48 señales digitales de control. Con el fin de facilitar el control de los conmutadores y disminuir, en la medida de lo posible, el uso de componentes electrónicos se utilizan 6 registros de desplazamiento de 8 bits (R1...R6) cuyo funcionamiento se explica posteriormente.

Las diferentes posibilidades que ofrece el circuito para cada uno de los sensores son las siguientes:

Bloque de control V_{ds} . Ofrece la posibilidad de controlar la tensión de polarización del sensor o por el contrario mantenerla fija. Si dicha tensión es fija vendrá dada por la caída de tensión que provoca la fuente de corriente I_o en bornes de la resistencia (R_x), por tanto la tensión de polarización depende de la resistencia que se conecte en el circuito. En cambio si se requiere disponer de un valor concreto de V_{ds} o interesa que éste varíe la configuración del circuito necesariamente debe cambiar. Por tanto, para conseguir este propósito

3.6. Circuito aplicado a la caracterización simultánea de varios sensores

se conecta el bloque de control V_{ds} , los registros R2 y R3 serán quienes se encarguen de realizar la conexión. Este bloque es el equivalente al bloque B de la figura 3.13 y por tanto, tal como ya se explicó, no afecta al funcionamiento del resto del circuito.

Bloque de control I_{ds} . Al igual que en el caso anterior también se dispone de dos configuraciones. La primera establece una corriente de polarización fija conectando a la fuente del sensor la rama controlada por el registro R1. Por el contrario si se requiere que la corriente de polarización varíe de forma controlada, como es el caso de la obtención de la curva de transconductancia, se conecta el bloque de control I_{ds} controlado por el registro R4.

Adquisición de la respuesta del sensor (V_{gs}). Por último, y más importante, se ha de obtener la respuesta del sensor. El registro R6 es el encargado de cerrar el interruptor que permite realizar dicha adquisición. Como se explicará más tarde el acceso a los terminales fuente de los sensores, portadores de la información, no se realiza de modo simultáneo para optimizar los recursos hardware de que se dispone. El último registro, R5, tan sólo sirve para verificar que la tensión de polarización aplicada al sensor es la fijada por software, es decir verifica que el circuito está funcionando correctamente. De este modo, en caso de detectarse alguna anomalía en el funcionamiento del circuito, de inmediato puede detenerse el proceso de test.

Los módulos de control V_{ds} e I_{ds} en este primer prototipo se van a compartir para todos los sensores con el fin de disminuir la complejidad del circuito. Aunque por una parte el compartir ambos módulos de control hace que las posibilidades del circuito sean limitadas por otra parte facilita el desarrollo del mismo de tal modo que puedan solucionarse los posibles problemas que surjan con mayor sencillez.

Las cinco posibles configuraciones que ofrece el circuito de automatización, considerando las restricciones impuestas por el mismo, se resumen en la tabla 3.4. La primera configuración polariza todos los sensores con las mismas condiciones de tensión y corriente, 500 mV y 100 μ A, los módulos de control de tensión y corriente no se utilizan. La segunda configuración mantiene un máximo de 7 sensores bajo condiciones de polarización constantes y 1 sensor al que se le puede aplicar cualquier valor de tensión y corriente de polarización, en este caso ambos módulos de control (control de tensión y control de corriente) se conectan al mismo circuito de polarización. La tercera configuración es la que ofrece mayor flexibilidad polarizando un máximo de 6 sensores con condiciones de tensión y corriente fijas, 1 sensor con 500 mV y corriente de polarización variable y 1 sensor con corriente de polarización fija (200 μ A) y tensión de polarización variable. Las dos configuraciones restantes polarizan 7 sensores con tensión y corriente de polarización constantes y 1 sensor al que se le conecta el módulo de control de tensión de polarización o el módulo de control de corriente de polarización.

Config.	1		2		3			4		5	
Isfets	8	1	7	1	1	6	1	7	1	7	
$V_{ds}(mV)$	500	var	500	var	500	500	var	500	500	500	
$I_{ds}(\mu A)$	100	var	100	200	var	100	200	100	var	100	

Tabla 3.4: Configuraciones posibles del circuito de automatización propuesto.

3.6.1 Elección de los componentes electrónicos

Establecidas las bases del circuito de automatización el siguiente objetivo es conocer cual es el hardware necesario para llevar a cabo la implementación del circuito sin que suponga un incremento en el coste económico del sistema de instrumentación.

Los componentes electrónicos seleccionados siguen siendo los mismos puesto que los circuitos acondicionadores no han sufrido modificación alguna. Tan sólo se han añadido dos nuevos componentes. Éstos son los registros de desplazamiento y los interruptores los cuales permitirán cambiar de modo automático la configuración del circuito.

Registros de desplazamiento. El componente elegido ha sido el HEF4094B de la firma Phillips, internamente pueden distinguirse tres bloques:

- Registro de desplazamiento en el que se introducen los datos en serie con cada flanco de reloj. Para su control se requieren dos señales digitales, el dato de entrada (DIN) y la señal de reloj(CLK).
- Registro de almacenamiento de 8 bits controlado por una señal digital (STR) que permite volcar los datos introducidos en el registro de desplazamiento y mantenerlos almacenados.
- El último bloque lleva asociada otra señal digital (EO) que actúa como latch, es decir cuando se activa actualiza la lectura de tal modo que las salidas del integrado se actualizan, mostrando los últimos datos almacenados en el registro.

Interruptores. Se ha seleccionado el circuito integrado Max352 de la firma MAXIM. Este integrado está implementado internamente por cuatro interruptores analógicos, cada uno de ellos lleva asociado su propio terminal de habilitación. Las característica más destacada de este componente es su baja resistencia en on ($< 22\Omega$), de este modo debido a las pequeñas corrientes que circulan por el circuito puede asumirse que su influencia sobre el circuito no es significativa.

La interconexión entre los distintos componentes (registros, interruptores e isfets) se muestra en la figura 3.21. Los registros, que son quienes mandarían las señales de abrir o cerrar los interruptores, se controlarían mediante ocho

3.7. Comparación de circuitos tradicionales y nuevos

señales digitales. Los seis conmutadores conectados a cada sensor son: $R1I1x$, $R2I1x, \dots, R6I1x$. La notación establecida, para distinguir cada uno de ellos, es la siguiente: en primer lugar se hace referencia al registro que controla la señal de habilitación del conmutador, en segundo lugar se especifica el integrado de los conmutadores (de los dos integrados que se conectan a cada registro) y por último se indica el isfet al que se conecta. Por tanto, la señal $R1I1_1$ indica un punto de conexión del circuito asociado al isfet 1 cuya señal procede del integrado 1 de conmutadores controlado por el registro 1.

Las señales digitales son:

-CLK: Es la señal de reloj.

-DIN: Es la señal a través de la cual se introducen los datos de entrada, en serie, en el registro de desplazamiento.

-STR: Es la señal que activa el registro de almacenamiento de modo que los datos introducidos en el registro de desplazamiento interno pasarán al registro de almacenamiento.

- EOR_x : Es la señal que activa la salida, es decir, da la orden de volcar los datos cargados en el registro de almacenamiento a la salida.

Así pues, el circuito de automatización tan sólo requiere añadir, además de los conmutadores y registros, 8 señales digitales para controlar las señales de habilitación asociadas a los conmutadores. Por tanto, los recursos hardware utilizados en el circuito de caracterización no sufren variación puesto que la tarjeta de adquisición DAQPAD-MIOXE50 dispone de un puerto digital de 8 bits.

3.7 Comparación de circuitos tradicionales y nuevos

En este capítulo se han analizado los circuitos utilizados tradicionalmente para acondicionar la respuesta del sensor y se han introducido dos nuevos circuitos con el fin de aumentar las prestaciones de los mismo. En este apartado se establece una comparativa entre los diversos circuitos presentados y se muestran los resultados teóricos del análisis de errores de los mismos. A partir de ellos es posible discutir cual es el más adecuado dependiendo de la prueba que se vaya a realizar sobre el sensor.

Para establecer una clasificación entre los distintos circuitos se han considerado una serie de requisitos que ayuden a realizar la evaluación de los mismos. Se van a tener en cuenta las siguientes características:

(A) Error cometido al establecer el punto de operación. En las tablas 3.5 y 3.6 quedan reflejados los errores relativos máximos y mínimos de todos los circuitos presentados, teniendo en cuenta los datos proporcionados por el fabricante. En ellas puede comprobarse que en todos los circuitos analizados

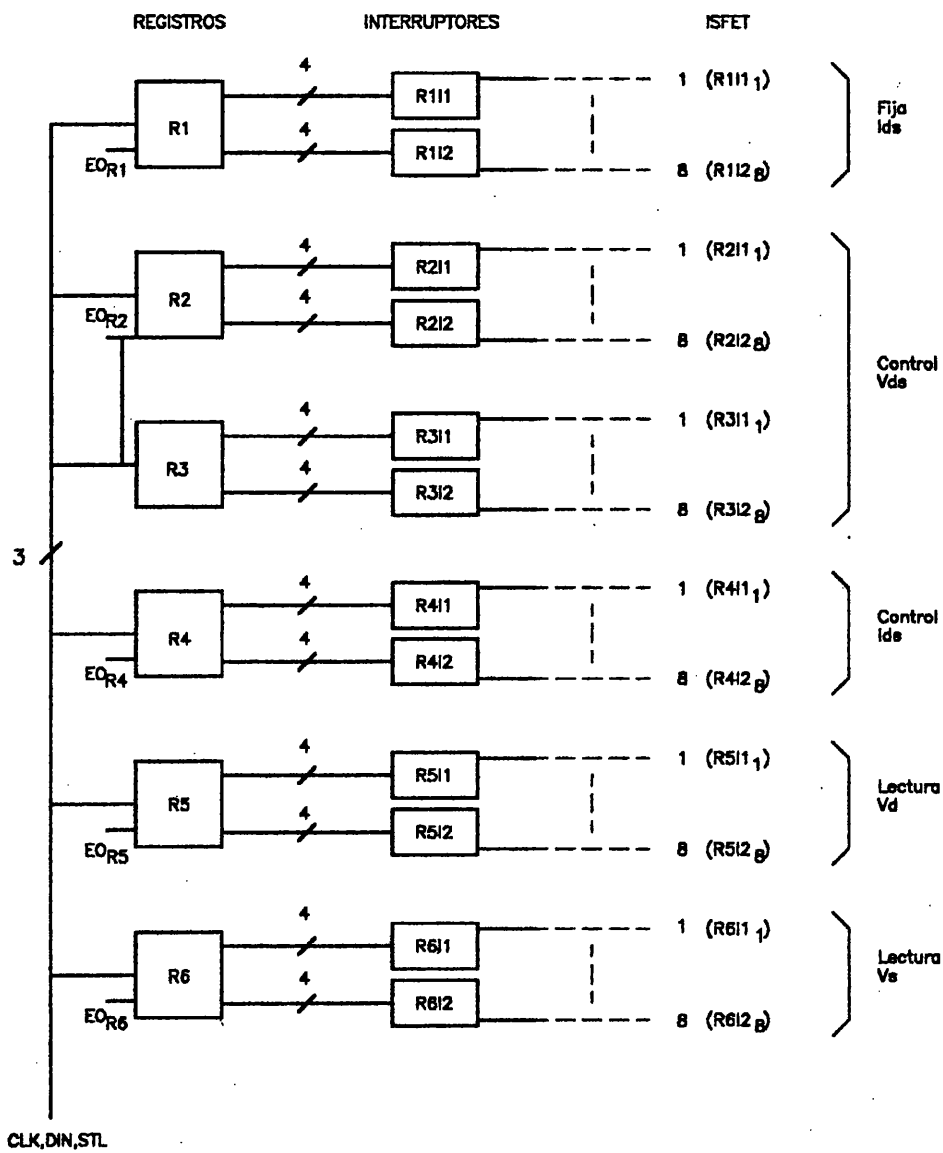


Figura 3.21: Interconexión de las señales digitales (controladoras de los registros), registros de desplazamiento, conmutadores, sensores y tareas que realizan.

3.7. Comparación de circuitos tradicionales y nuevos

se comete un error relativo aceptable en cuanto al punto de operación. Por tanto no puede considerarse como una característica que ayude en la elección del circuito más adecuado.

$\epsilon_r(\%)$ en V_{ds}								
Circuitos	max	min	max	min	max	min	max	min
1	0.69	0.51	0.6	0.6	0.69	0.51	0.1	0.1
2	1.38	1.02	1.2	1.2	1.38	1.02	0.2	0.2
3	2.38	0.01	2.21	0.19	2.03	0.36	1.21	0.79
4	0.69	0.51	0.6	0.6	0.69	0.51	0.1	0.1
5	2.03	0.37	2.21	0.19	2.39	0.01	1.21	0.79
6	1.518	0.298	1.61	0.389	1.70	0.48	1.11	0.89
7	1.64	0.14	1.40	0.39	1.65	0.15	1.59	0.21
T(°C)	0		25		50		25	
Amp. op.	TL084						OPA128	

Tabla 3.5: Tabla comparativa de errores relativos, V_{ds} .

$\epsilon_r(\%)$ en I_{ds}								
Circuitos	max	min	max	min	max	min	max	min
1	0.07	0.04	0.07	0.05	0.08	0.04	0.02	0.00
2	0.07	0.04	1.2	0.05	1.38	0.04	0.02	0.00
3	0.14	0.45	0.41	0.19	0.36	0.23	0.14	0.06
4	0.08	0.04	0.07	0.05	0.08	0.04	0.02	0.0
5	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00	1.00
6	1.50	0.49	1.50	0.49	1.50	0.49	1.50	0.49
7	0.67	0.08	0.63	0.11	0.69	0.05	0.32	0.17
T(°C)	0		25		50		25	
Amp. op.	TL084						OPA128	

Tabla 3.6: Tabla comparativa de errores relativos, I_{ds} .

(B) **Sensores que es posible caracterizar con un electrodo.** Este punto está directamente relacionado con el modo de conectar el electrodo de referencia, es decir, si se encuentra conectado a masa o al propio circuito formando parte de la realimentación del mismo. Esta característica es muy importante porque si el electrodo de referencia forma parte de la realimentación del circuito es necesario utilizar un electrodo de referencia por cada uno de los sensores o circuitos de acondicionamiento que se vayan a utilizar. Este hecho hace que el pequeño tamaño del sensor deje de ser una ventaja puesto que, si se quieren

caracterizar o adquirir las respuestas de diversos isfets, es necesario incluir un electrodo de referencia por cada sensor. Inevitablemente va a incrementar el coste económico del circuito así como su tamaño.

- (C) **Punto de operación constante.** Si el circuito acondicionador sólo puede establecer un único punto de operación implica que las pruebas a las que puede someterse el sensor van a ser limitadas. Por ejemplo, con un circuito de este tipo, no es posible obtener la curva característica de transconductancia y como consecuencia no puede conocerse la tensión umbral del sensor.
- (D) **Control de la sensibilidad.** Aunque se ha visto que uno de los circuitos presentados podía establecer la sensibilidad en la respuesta ofrecida por el circuito, no es una característica de vital importancia ya que generalmente la adquisición y tratamiento de la respuesta se realiza por software. Así pues, lo realmente necesario es que el circuito acondicionador sea lo suficiente preciso para que el error cometido en la adquisición de la respuesta del sensor sea mínimo.
- (E) **Automatización.** La posibilidad de automatizar el proceso de medida o de test sí que constituye una característica de gran importancia porque gracias a ella puede conseguirse un ahorro importante del tiempo dedicado a la realización de las pruebas. Por ello conviene que sea fácil automatizar los circuitos de caracterización.
- (F) **Pruebas.** Como ya se introdujo anteriormente no todos los circuitos son válidos para realizar cualquier tipo de prueba. Por tanto, la aplicación a la que se vaya a destinar el sensor puede ser decisiva para descartar un circuito u otro. Las pruebas que se han considerado para realizar la clasificación son las más comunes: calibración, transconductancia, repetibilidad y estabilidad.

La tabla 5.3 resume las características de los circuitos considerando los cuatro primeros criterios de evaluación. Se ha supuesto que los circuitos analizados, figura 3.22, no poseen ningún tipo de control. Tan sólo el circuito B debe eliminarse de una posible selección debido a que no es capaz de establecer un punto de operación constante y en consecuencia la respuesta que ofrecerá el sensor no tendrá sentido. Por tanto, cuando haya que elegir uno de los circuitos debe tenerse en cuenta cuantos sensores se van a utilizar. En el caso de utilizar dos o más sensores, los circuitos A, B y C no se deben considerar por exigir un electrodo de referencia por sensor.

La tabla 5.5 evalúa a qué pruebas pueden someterse los sensores, una vez establecido el punto de operación.

La tabla 5.4 considera la posibilidad de que los circuitos se modifiquen para poder automatizar su funcionamiento con la finalidad de conectar más de un sensor.

Como puede observarse en la tabla, a excepción del circuito D, puede llevarse a cabo la automatización de todos los circuitos. Es suficiente con añadir al sistema de

3.7. Comparación de circuitos tradicionales y nuevos

medida fuentes de alimentación programables o tarjetas de adquisición que dispongan de salidas analógicas. No obstante los circuitos A, B y C deben de eliminarse porque exige el uso de un electrodo de referencia por cada sensor. La automatización del circuito D no es sencilla, generalmente se utiliza un circuito integrado que proporciona una corriente fija lo que impide llevar a cabo la obtención de la curva de transconductancia y por tanto limita su uso.

Considerando que los ISFETs no se conocen en su totalidad y requieren ser estudiados, lo más adecuado es utilizar un circuito cuyas características sean: fácil automatización y flexibilidad en cuanto a las condiciones de polarización. Por ello, los circuitos más adecuados para seguir avanzando en el estudio de los sensores son: E, F, G y H. Además debe descartarse el uso del circuito H porque exige disponer de un sistema de instrumentación de un coste considerablemente elevado debido a la utilización de instrumentos de medida. Este circuito puede ser sustituido por el circuito G puesto que este último tan sólo requiere de una tarjeta de adquisición con una entrada y dos salidas analógicas. Finalmente la elección del circuito más adecuado queda reducida a la elección entre los circuitos F y G, de ellos es el circuito G quien ofrece mayores prestaciones. Además de poder variar tanto la tensión como la corriente de polarización en cualquier momento también puede conocerse la corriente real que polariza el sensor sin influir sobre el circuito.

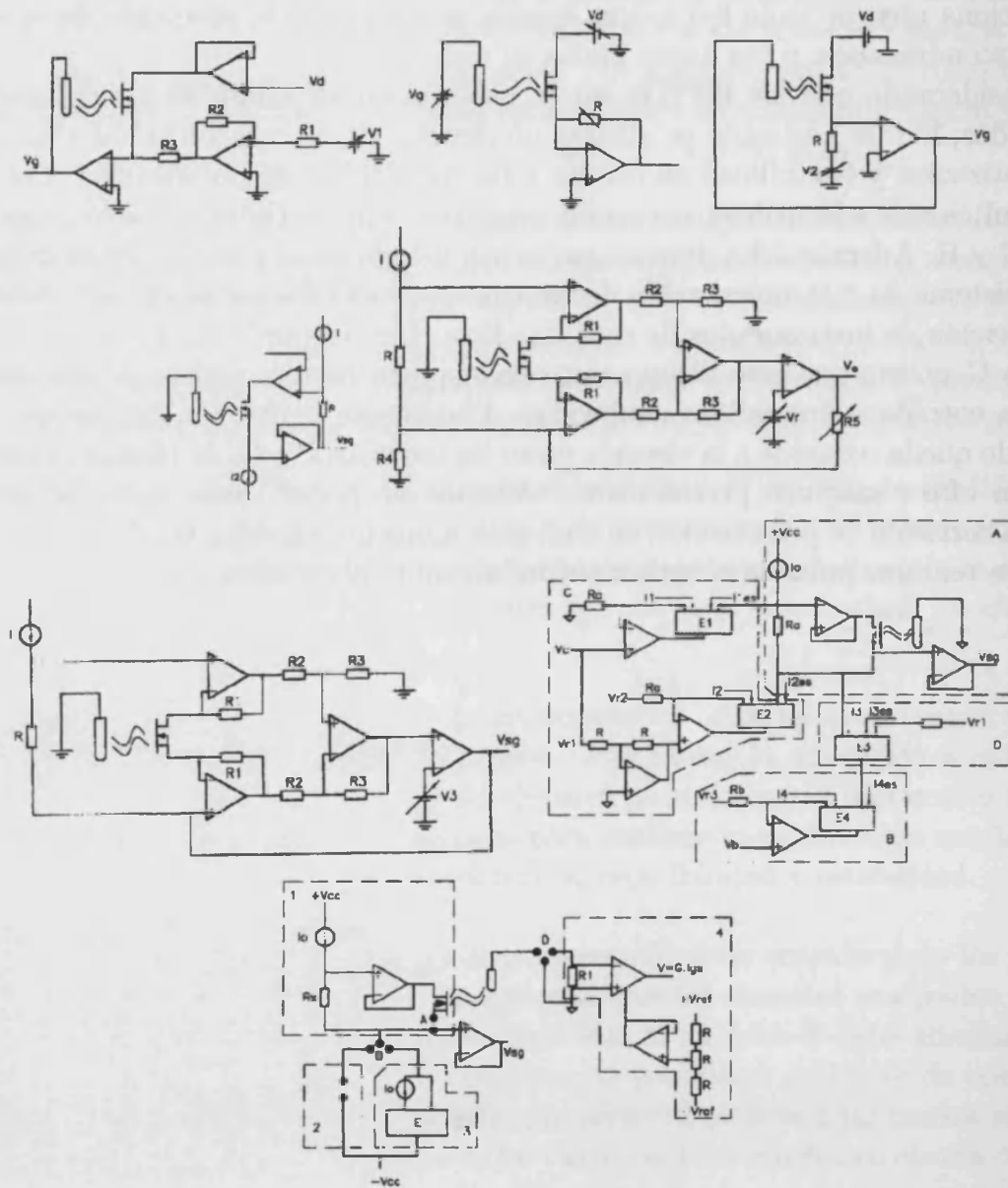


Figura 3.22: Circuitos de caracterización y acondicionamiento: A, B, C, D, E, G y H.

3.7. Comparación de circuitos tradicionales y nuevos

Circuito	E_r	No	Pto op cte	Control S
A	✓	1	si	no
B	✓	1	no	no
C	✓	1	si	no
D	✓	≥ 1	si	no
E	✓	≥ 1	si	si
F	✓	≥ 1	si	no
G	✓	≥ 1	si	no
H	✓	≥ 1	si	no

Tabla 3.7: *Tabla comparativa ventajas-desventajas.*

Circuito	calib.	transc.	repet.	estab.
A	si	no	si	si
B	no	no	no	si
C	si	no	si	si
D	si	no	si	si
E	si	no	si	si
F	si	no	si	si
G	si	no	si	si
H	si	si	si	si

Tabla 3.8: *Tabla comparativa ventajas-desventajas.*

Circuito	automat.	calib.	transc.	repet.	estab.
A	si*	si	si	si	si
B	si*	no	si	si	no
C	si*	no	si	si	no
D	no	si	no	si	si
E	si	si	si	si	si
F	si	si	si	si	si
G	si	si	si	si	si
H	si	si	si	si	si

Tabla 3.9: *Tabla comparativa ventajas-desventajas (* el circuito se puede automatizar pero imponen la condición de utilizar un electrodo de referencia por cada sensor.*

Bibliografía

- [1] Donald, L.; Wise, Ph. D.: *Bioinstrumentation: Research, developments and applications*. ISBN 0-409-90234-9.
- [2] Bergveld, P.; Van Den Berg, A.; Van Der Wal, P.D.; Skowronska-Ptasinska, M.; Sudhölter, E.J.R.; Reinhoudt, D.N.: *How electrical and chemical requirements for REFETs may coincide*. *Sensors and Actuators*, 18 (1989) 309 – 327.
- [3] Bergveld, P.; Sibbald, A.: *Analytical and Biomedical Applications of ion-selective field-effect transistors*. Ed.: Elsevier, 1988. ISBN 0-44442976-X.
- [4] Valdés Zalviar, E.E.: *Desarrollo de una instrumentación virtual para la caracterización de dispositivos ISFET*. Tesis Doctoral (1998), Bellaterra, Barcelona.
- [5] Casans, S.; Navarro, A.E.; Ramírez, D.; Espí, J.M.; Baldi, A.; Abramova, N.: *Nuevo circuito de polarización para la caracterización de ISFET/MEMFETs*. XXVIII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física, septiembre 2001 (Sevilla).
- [6] Casans, S.; Navarro, A.E.; Ramírez, D.; Baldi, A.; Abramova, N.: *Instrumentation System Applied to the ISFET/MEMFETs Sensor's Characterization*. 3ª Conferencia de Dispositivos Electrónicos, Febrero 2001.
- [7] Casans, S.: *Diseño de un sistema de instrumentación y medida para la caracterización de sensores químicos de estado sólido, ISFETs*. Tesis de licenciatura, Junio 2000 (Universidad de Valencia).
- [8] Casans, S.; Ramírez, D.; Navarro, A.E.: *Circuit provides constant current for ISFET/MEMFETs*. EDN, Octubre 2000.
- [9] Casans, S.; Navarro, A.E.; Pelegrí, D.; Ramírez, D.; Baldi, A.; Abramova, N.: *Novel constant current driver for ISFET/MEMFETs characterization*. International Meeting on Chemical Sensors. July 2000.
- [10] Casans, S.; Navarro, A.E.; Pelegrí, D.; Ramírez, D.; Baldi, A.; Abramova, N.: *Novel constant current driver for ISFET/MEMFETs characterization*. *Sensors and Actuators B*, 2001.

-
- [11] Hiroshi, B.; Esashi, M.; Matsuo, T.: *ISFETs using inorganic gate thin films*. IEEE Transactions on Electronic Devices, vol. ed-26, n°12, 1939-1944, 1979.
- [12] Bergveld, P.: *The operation of an ISFET as an electronic device*. Sensors and Actuators, 1 (1981) 17-29.
- [13] Bergveld, P.: *Electronic-circuit-design principles for parameter control of is-fets and related devices*. Medical and Biological Engineering and Computing, (1979), 17, 655-661.
- [14] Bergveld, P.: *Design considerations for an isfet multiplexer and amplifier*. Sensors and Actuators, 5 (1984), 13-20.
- [15] Yoshitaka, I.: *Stability of ISFET and its new measurement protocol*. Sensors and Actuators B 66(2000), 53-55.
- [16] Tadic, N.; Gobovic, D.: *A voltage controlled resistor in CMOS technology using bisection of the voltage range*. ISBN-0-7803-5890-2, 2000 IEEE.
- [17] Chudobiak, M.J.: *A voltage-controlled resistor for the remote control of monostable multivibrators*. <http://www.avtechpulse.com/papers/vres/>.
- [18] Vitaljic, F.; Bellingham, WA.: *Current source has high compliance*. Electronic Design, september 2000, 87.
- [19] Mark Stitt, R.: *Make a precision current source or current sink*. Application bulletin, Burr-Brown AB-002C 1990.
- [20] Franco, S.: *Design with operational amplifiers and analog integrated circuits*. Ed: McGraw-Hill Int. Ed., N.Y. 1988. ISBN-0-07-100435-1.
- [21] Pallás Areny, R.: *Sensores y acondicionadores de señal*. Ed.: Marcombo, Barcelona, 1994. ISBN-84-267-0989-3
- [22] Keithley: *Low Level Measurements*. Keithley Instruments, 5th Edition, Cleveland, OH, 1998.
- [23] Aranda, D; Suriñach, A.: *Sistema automatitzat d'instrumentació pel calibratge de sensors FETs sensibles a ions, ISFET*. 5^a Trobada transformterera sobre Sensors i Biosensors, setembre 2000.
- [24] Burr-Brown: *Integrated Circuit Data Book* 1987
- [25] Analog Device: *Design-in Reference Manual*., 1994.
- [26] Texas Instruments: *Data Book*. Vol. 8, 1995.
- [27] Maxim: *New Release Data Book*. Vol.8, 1999.

Bibliografía

[28] Phillips: *Data Handbook: HF4000B Logic Family CMOS.*, 1990.

Bibliografia

Capítulo 4

Metodología experimental, software

En este capítulo se presenta el software de control que permite disponer de un sistema de instrumentación virtual. Con él se realizan las pruebas de caracterización pertinentes para el estudio de los sensores químicos de estado sólido. Es muy importante conseguir un sistema de caracterización automático que garantice la repetibilidad de las pruebas. De este modo todas las pruebas de test son reproducidas bajo las mismas condiciones de trabajo y pueden compararse los resultados de las distintas pruebas. Esto obliga a establecer unos protocolos de medida que sean seguidos con rigurosidad. La implementación de un sistema de instrumentación virtual requiere disponer, como elemento fundamental, del software adecuado que se encargue de controlar y supervisar en todo momento el funcionamiento de la globalidad del sistema. Éste debe ser capaz de controlar de modo automático los instrumentos de medida utilizados, así como la adquisición y almacenamiento de las señales adquiridas. Por ello se dedica este capítulo a exponer brevemente cuales han sido los programas de control desarrollados, así como la descripción de las características más relevantes o finalidad de los instrumentos de medida utilizados durante la realización del trabajo que se presenta. La estructura seguida en el presente capítulo es la siguiente: en primer lugar se presentan los diagramas de bloques del sistema de instrumentación, en segundo lugar se presentan las características o funciones que desempeñan los equipos de medida utilizados y por último se explican los algoritmos de los programas de control implementados.

4.1 Sistema de instrumentación I

Las figura 4.1, 4.2 y 4.3 muestra el banco de pruebas del primer sistema de instrumentación implementado correspondiente al circuito de polarización V_{ds} constante e I_{ds} variable. La figura 4.4 ilustra con mayor claridad cual es la conexión de los

distintos elementos que forman el sistema.

4.1.1 Hardware

El controlador del sistema de instrumentación es el computador personal conectado a todos los equipos de medida utilizados, controlados vía IEEE488 (GPIB) y RS232. Los equipos que forman el sistema son:

- Multímetro digital (modelo Fluke45), controlado vía serie (RS-232) y encargado de adquirir la tensión proporcionada por el circuito acondicionador para la medida de temperatura.
- Multímetro digital (modelo Keithley K2000), controlado vía GPIB con el que se adquiere la tensión del circuito acondicionador para la medida de pH.
- Fuente de alimentación (modelo TeKtronix GPC-3030D), controlada vía GPIB, proporciona las tensiones de alimentación de los circuitos acondicionadores.
- Unidad de alimentación y medida (modelo Keithley K2400), controlada vía GPIB. Con ella se controla la corriente de polarización I_{ds} , cuyo valor dependerá de la prueba de caracterización a la que se someta el sensor.
- Electrómetro (modelo Keithley K6517), controlado vía GPIB, su finalidad es verificar que la corriente de polarización aplicada al sensor es correcta.
- Multímetro digital (modelo Keithley K2000), controlado vía IEEE488 para adquirir la respuesta del sensor bajo prueba.

Los dos circuitos acondicionadores, medida de temperatura y concentración de iones H^+ , utilizan como sensores una termoresistencia de platino (Pt100) y un electrodo de pH convencional (Ag/ClAg) respectivamente, ambos sumergidos en la solución. Por último se incluye el electrodo de referencia.

4.1.2 Software

El control del proceso de caracterización y su supervisión se realiza con el software LabVIEW Ver.5.0.1 de National Instruments. El programa de ejecución se caracteriza por su flexibilidad para caracterizar el sensor bajo distintas condiciones de polarización y someterlo a distintos tipos de pruebas. Por ello el programa desarrollado debe cumplir una serie de condiciones con la finalidad de conseguir un sistema de instrumentación flexible y de fácil utilización. Las condiciones que se han tenido en cuenta son:

- Elección de las condiciones de polarización: tensión de polarización V_{ds} , corriente de polarización I_{ds} , incremento de la corriente de polarización ΔI_{ds} y respuesta máxima permitida del sensor V_{gsmax} .

4.1. Sistema de instrumentación I

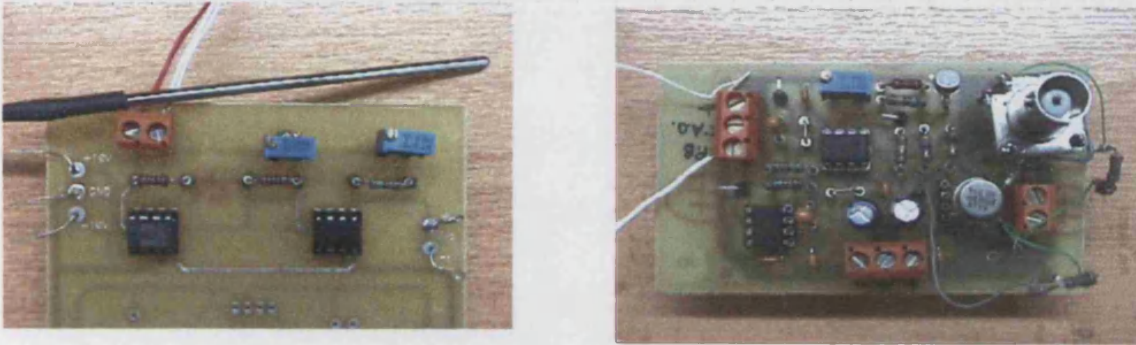


Figura 4.1: Circuito acondicionador de temperatura (izquierda) y circuito acondicionador de pH.



Figura 4.2: Banco de pruebas del primer sistema de instrumentación implementado, circuito de polarización V_{ds} constante e I_{ds} variable.

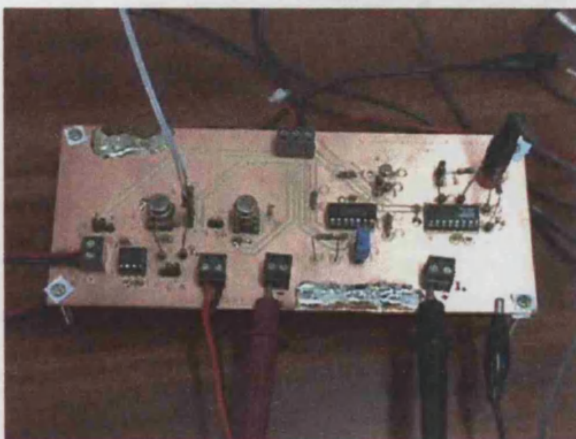


Figura 4.3: Circuito de polarización V_{ds} constante e I_{ds} variable y recipiente con los sensores (ISFET, electrodo de pH, electrodo de referencia y Pt100).

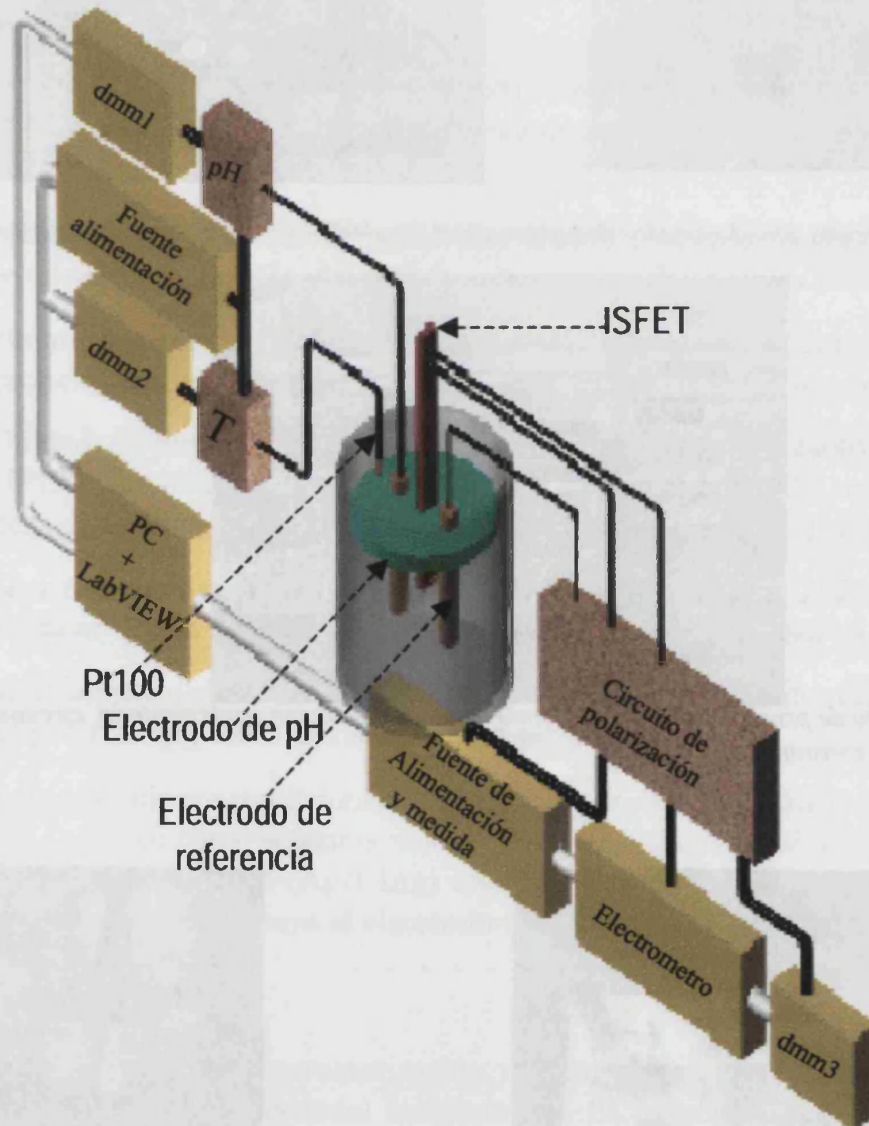


Figura 4.4: Diagrama de bloques del primer sistema de instrumentación, dmm: multímetro digital.

4.1. Sistema de instrumentación I

-Mostrar en pantallas las lecturas tomadas por los instrumentos y sensores: pH, T, V_{gs} e I_{ds} .

-Mostrar gráficamente V_{gs} vs tiempo e I_{ds} vs V_{gs} .

-Almacenar los datos en históricos de forma continua, es el caso de la obtención de la curva de transconductancia, o bien cuando nos interese si lo que se quiere es realizar la calibración del sensor.

Antes de mostrar los paneles frontales de los programas utilizados en la caracterización de los sensores se indicarán los algoritmos y programas desarrollados para ajustar los circuitos acondicionadores de temperatura y pH.

Ajuste del circuito acondicionador de temperatura. La figura 4.5 muestra el panel frontal de la subrutina utilizada para realizar el ajuste del circuito acondicionador de temperatura. Posee dos variables de entrada que son la temperatura a la que se programa el baño termoestático y la sensibilidad que quiere obtenerse en el circuito. Se muestra un indicador donde se especifica la lectura que debería obtener el multímetro digital (Fluke45), controlado vía IEEE488. Estas tres variables se sitúan en la parte izquierda del panel, en la parte derecha del mismo se muestra la tensión real que adquiere el multímetro y su equivalente en temperatura, según la sensibilidad indicada. Ambas lecturas se realizan de modo continuo y sólo se almacenarán en un fichero cuando se indique expresamente, pulsando el botón "ADQUIRIR". El botón "STOP" permite finalizar la ejecución del programa en cualquier momento.

La figura 4.7 muestra la interconexión de las subrutinas que forman el programa. En ella se distinguen cinco niveles, aunque únicamente se han creado los dos primeros, los cuales se han enlazado para conseguir el propósito perseguido. El primer nivel es el programa principal que contiene a su vez otros dos subprogramas (2º nivel) encargados de controlar el multímetro digital y almacenar los datos. En cuanto a los niveles restantes son subrutinas que proporciona el propio programa y que evitan realizar la programación a bajo nivel. Se requiere enlazar los distintos niveles con los parámetros de entrada y salida adecuados. La figura 4.8 ilustra el diagrama de flujo del programa principal.

En este caso por tratarse de un programa sencillo se han querido mostrar las distintas partes en que se desglosa cualquier programa. En adelante, aunque el diagrama de flujo de los programas sea distinto y de mayor complejidad, tan sólo se mostrarán los paneles frontales.

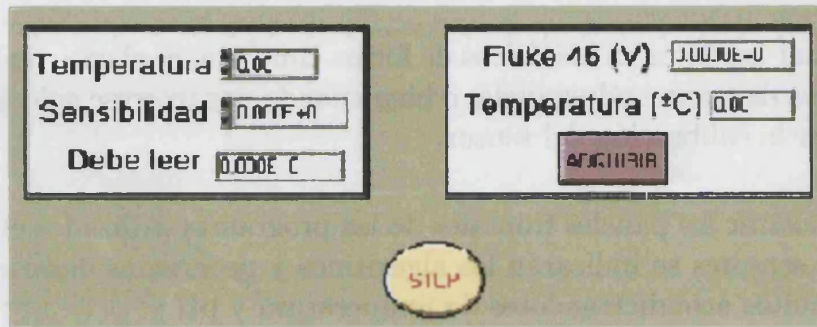


Figura 4.5: Panel frontal de la subrutina que permite ajustar el circuito acondicionador de temperatura.

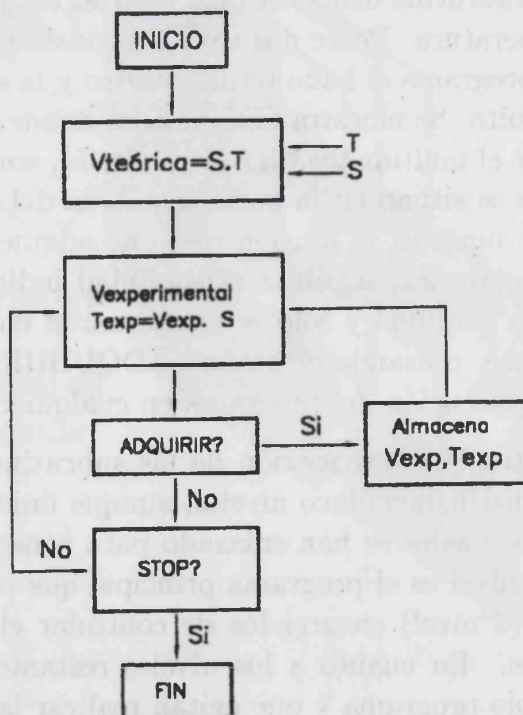


Figura 4.6: Algoritmo para ajustar el circuito acondicionador de temperatura.

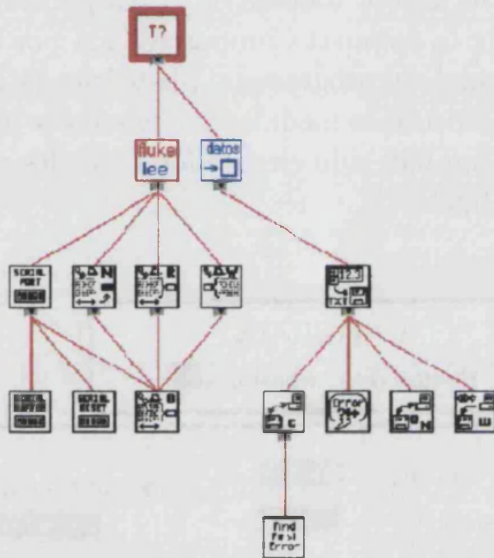


Figura 4.7: Interconexión de las subrutinas que forman parte del programa de ajuste del circuito acondicionador de temperatura, diagrama jerárquico.

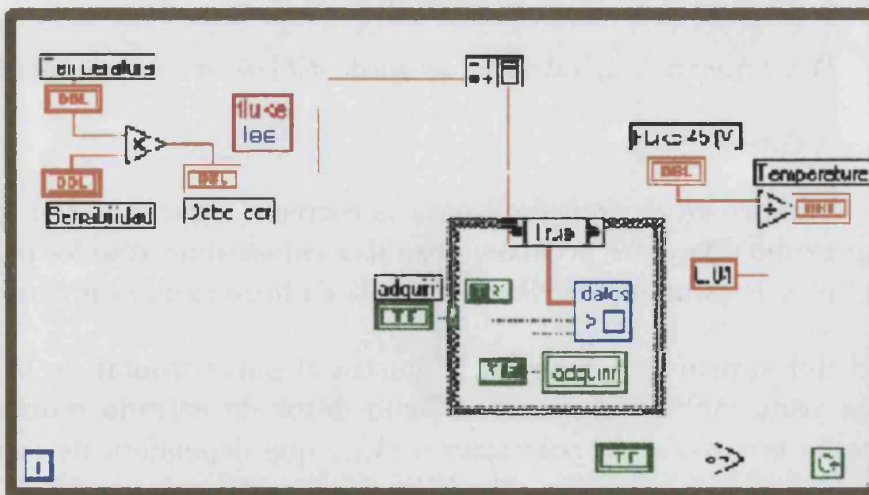


Figura 4.8: Diagrama de flujo del programa de ajuste del circuito acondicionador de temperatura.

Ajuste del circuito acondicionador de pH. La subrutina sigue el siguiente algoritmo, figura 4.10: en primer lugar se introduce el número de puntos de ajuste (i), a continuación el programa entra en un bucle cuyo número de iteraciones dependerá de los puntos de calibración indicados. Las tareas que se llevan a cabo en el bucle son: medida de la temperatura para realizar la compensación térmica de la respuesta proporcionada por el electrodo de pH, con ella se indica en el panel del programa el pH teórico ($V_{teorica}$) y el experimental ($V_{experimental}$), cuando ambas medidas son iguales se le da la orden de adquirir los datos, si todavía no han sido ejecutados todos los puntos de calibración se ejecuta de nuevo el bucle.

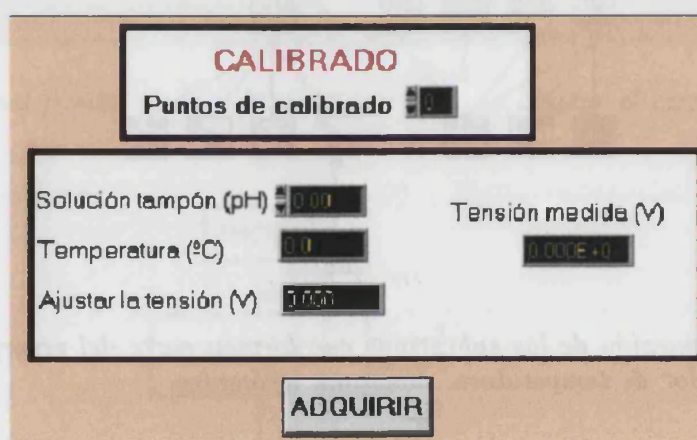


Figura 4.9: Panel frontal de la subrutina de ajuste del circuito acondicionador de pH.

Tal como se indicó en el capítulo 2 para la correcta caracterización del ISFET deben llevarse a cabo diferentes pruebas. Seguidamente se muestran los paneles frontales del programa de cada una de ellas y se explican brevemente sus características.

Sensibilidad del sensor. La figura 4.11 ilustra el panel frontal de la subrutina utilizada para calibrar el sensor. Como datos de entrada requiere indicar únicamente la tensión de polarización (V_{ds}) que dependerá de la resistencia R_x que se conecte al circuito. También debe verificarse, previa ejecución del programa, que la configuración del circuito es la correcta, es decir la disposición de los jumpers.

El programa, figura 4.12, mide continuamente la temperatura, pH de la disolución, corriente de polarización y la tensión de respuesta del sensor. Esto es posible gracias a los circuitos acondicionadores de temperatura y pH junto al control establecido, vía GPIB y RS232, de los diferentes instrumentos de medida.

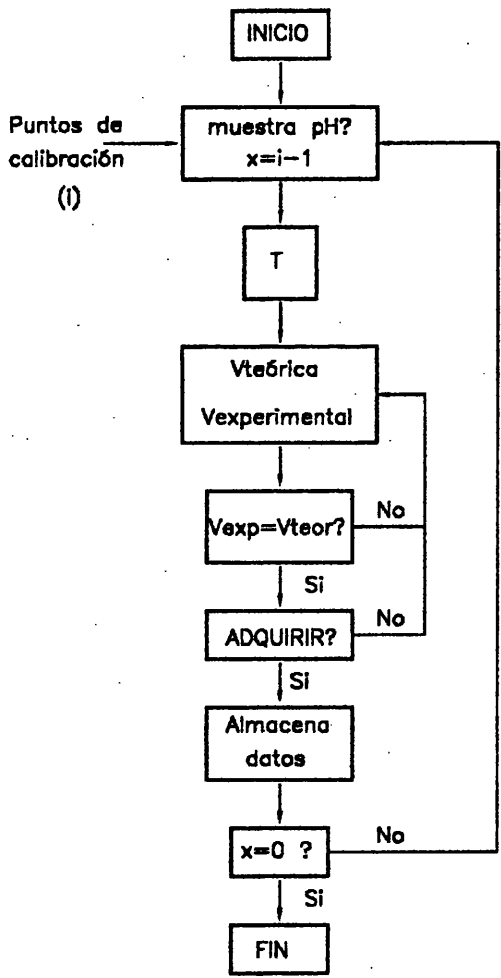


Figura 4.10: Algoritmo para ajustar el circuito acondicionador de pH.

Dispone de dos botones que permiten realizar la adquisición de la información y almacenarla en un histórico o bien finalizar la ejecución del programa. Por último, en la gráfica que aparece en el panel se muestran los datos obtenidos en la prueba.

Curva de transconductancia. El algoritmo del programa se muestra en la figura 4.14, para realizar la caracterización se especifica cual debe ser el punto de operación, es decir I_{dsmax} , V_{ds} y ΔI_{ds} . La configuración del circuito de polarización en este caso difiere del anterior utilizándose, además del electrómetro (K6517), la unidad de alimentación y medida (K2400). Ésta última se controla de tal modo que varía su corriente según el ΔI_{ds} indicado en el panel. Cuando se alcanza la corriente de polarización indicada (I_{dsmax}), el programa finaliza y todos los datos quedan almacenados en el histórico. Durante la ejecución del programa la gráfica de la izquierda, figura 4.13, permite comprobar que la corriente proporcionada por la unidad de alimentación y medida varía proporcionalmente a la corriente medida por el electrómetro. Al finalizar la ejecución, en la gráfica de la derecha se muestra la curva de transconductancia obtenida. Al igual que en el caso anterior también se dispone de dos indicadores en los cuales aparece en todo momento la temperatura y el pH de la solución.

El panel frontal de la subrutina que permite obtener la curva de transconductancia se muestra en la figura 4.13.

Estabilidad. La figura 4.15 corresponde al panel frontal de la subrutina que obtiene la respuesta temporal del sensor (prueba de estabilidad). De nuevo aparecen dos indicadores, temperatura y pH, que permiten conocer en todo momento las condiciones en que se encuentra la disolución. También se visualiza la corriente de polarización del sensor junto con la tensión de puerta de éste, estos parámetros no se toman de modo continuo sino cada cierto intervalo de tiempo que es fijado desde el control (Δt) que muestra el panel frontal. Según el algoritmo del programa, figura ??, los datos que deben conocerse para ejecutar el programa son: la duración de la prueba (horas), el tiempo que tiene que transcurrir entre la adquisición de datos (Δt) y finalmente cual es la tensión de polarización (V_{ds}) que se va a aplicar al sensor. El programa entra en un bucle que finaliza cuando ha transcurrido el tiempo especificado al inicio de la prueba o cuando se pulsa el botón STOP. En cada iteración del bucle se adquieren y almacenan los datos.

Para la correcta ejecución del programa la configuración del circuito debe ser idéntica al caso de realizar la calibración del sensor. De este modo la corriente de polarización I_{ds} es $100\mu A$ mientras que la tensión de polarización V_{ds} puede cambiarse únicamente si se modifica R_x . También es posible aprovechar las

4.1. Sistema de instrumentación I

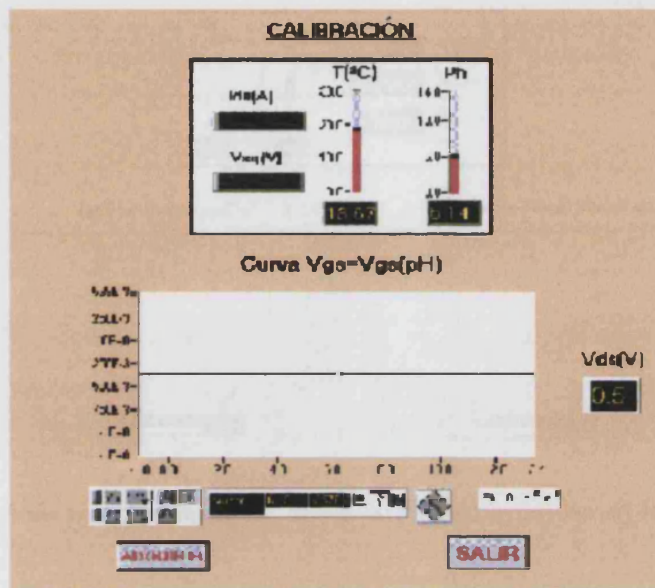


Figura 4.11: Panel frontal de la subrutina para obtener la sensibilidad del sensor.

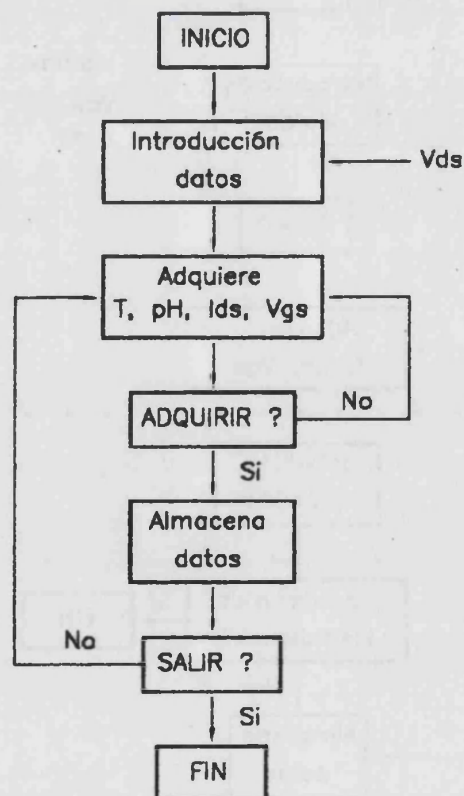


Figura 4.12: Algoritmo del programa para obtener la sensibilidad del sensor.

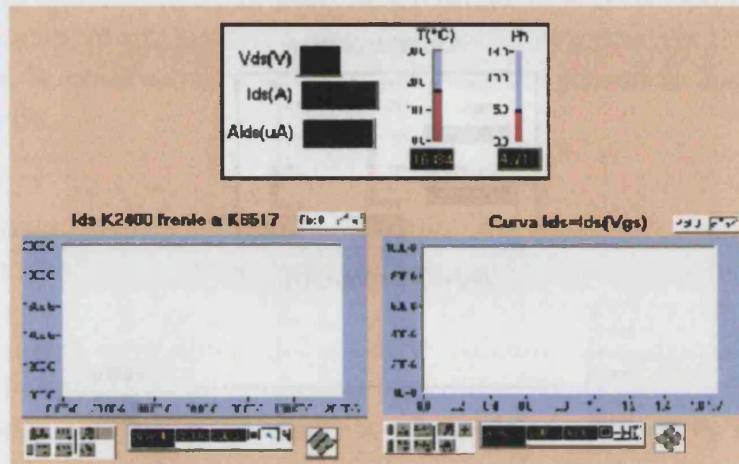


Figura 4.13: Panel frontal de la subrutina que obtiene la curva de transconductancia.

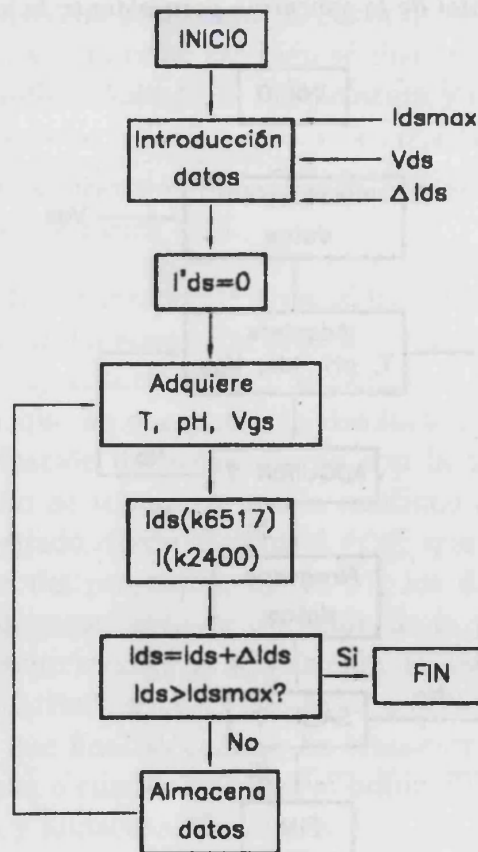


Figura 4.14: Algoritmo del programa que obtiene la curva de transconductancia.

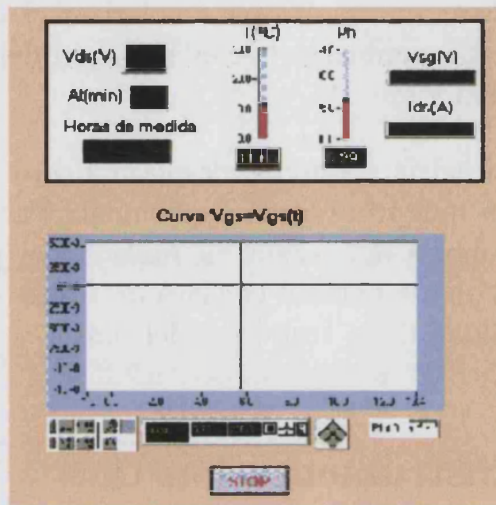


Figura 4.15: Panel frontal de la subrutina de estabilidad.

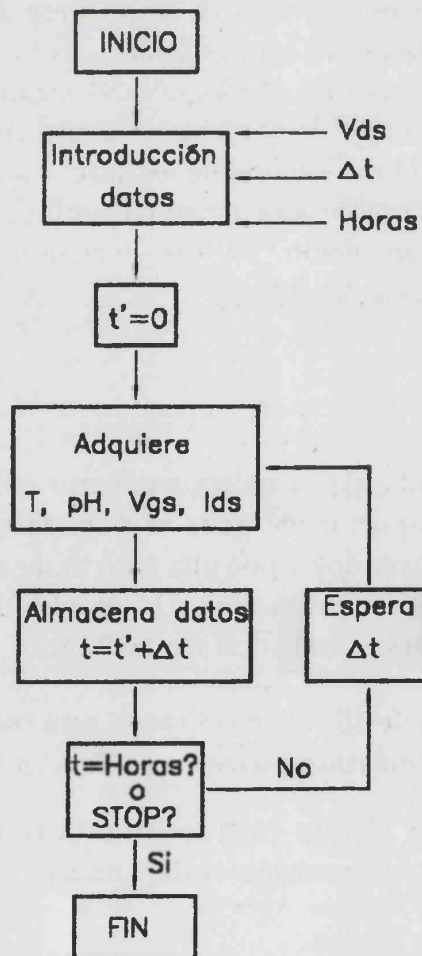


Figura 4.16: Algoritmo del programa de estabilidad.

posibilidades que ofrece el circuito para polarizar el sensor con distintas corrientes, para ello debe cambiarse la configuración del circuito conectando la fuente de alimentación y medida.

En cuanto a las dos pruebas restantes, desplazamiento de la tensión umbral y repetibilidad, no se utiliza ningún programa adicional. Para comprobar el desplazamiento de la tensión umbral del sensor en función del pH de la disolución se utiliza el programa con el que se obtiene la curva de transconductancia. En el caso de comprobar la repetibilidad de la respuesta del sensor se utiliza el programa de calibración.

4.2 Sistema de instrumentación II

La figura 4.17 muestra el banco de pruebas del segundo sistema de instrumentación virtual, el cual permite realizar cualquier test sobre el sensor sin tener que actuar sobre el circuito. El control del sistema es totalmente automático con lo que se consigue una mayor repetibilidad de las pruebas.

La figura 4.18 ilustra el diagrama de bloques del segundo sistema de instrumentación implementado. Como se puede apreciar, el nuevo sistema de instrumentación es mucho más sencillo, reducido y cómodo de utilizar. Tan sólo dispone, como componentes indispensables, un computador personal (pc), el circuito acondicionador y por último una tarjeta de adquisición. El baño termoestático se ha utilizado para estudiar la dependencia térmica del sensor.

4.2.1 Hardware

A pesar de utilizar un circuito de acondicionamiento más complejo este segundo sistema de instrumentación aporta una gran ventaja ya que elimina todos los instrumentos de medida, sustituyéndolos por una tarjeta de adquisición. La tarjeta de adquisición utilizada corresponde al modelo DAQPad-6010E de la firma National Instruments, cuyas características más destacadas son:

- 16 entradas analógicas de 16 bits cuyo rango está comprendido en el intervalo $\pm[0.1, 10]V$, es decir la máxima precisión es de 0.3mV.

- 2 salidas analógicas de 12 bits cuyo rango está comprendido en el intervalo $\pm 10V$, es decir la máxima precisión es de 4.88mV.

- Velocidad de muestreo 20ks/s.

Tal como puede apreciarse en la figura 4.17 en el banco de pruebas se dispone de diversos instrumentos de medida. Dichos instrumentos se han utilizado para

4.2. Sistema de instrumentación II

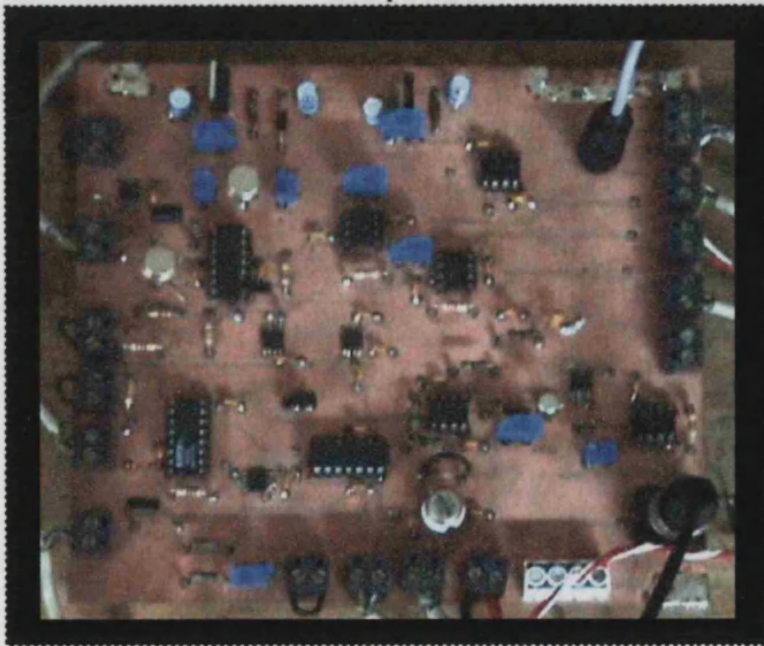


Figura 4.17: Banco de pruebas del sistema de instrumentación II.

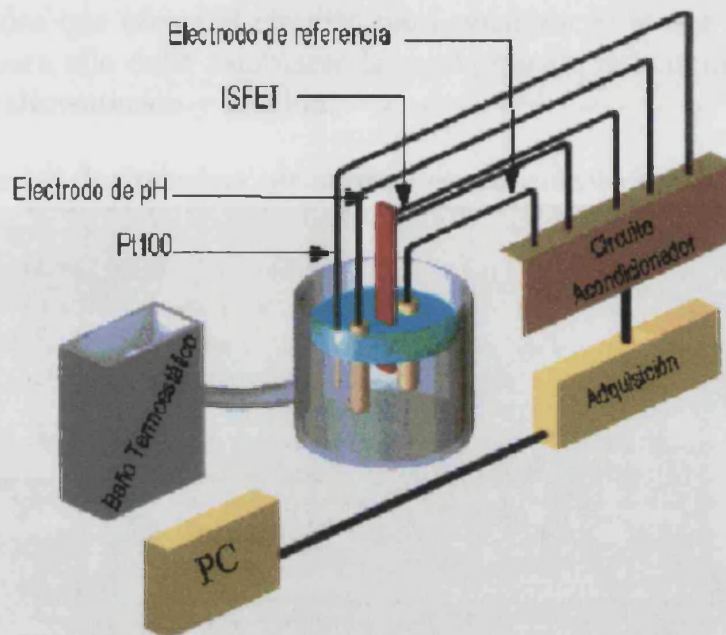


Figura 4.18: Diagrama de bloques del sistema de instrumentación II.

controlar durante las pruebas experimentales el correcto funcionamiento de cada una de las ramas del circuito acondicionador.

4.2.2 Software

Los programas de control desarrollados han sido cuatro:

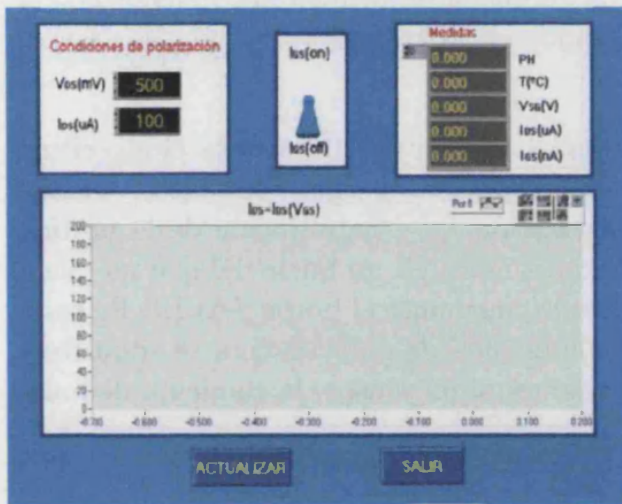
- Curva de transconductancia.
- Estabilidad.
- Control de V_{ds} e I_{ds} .
- Compensación.

Las figuras 4.19 y 4.21 muestran los paneles frontales de los cuatro programas desarrollados.

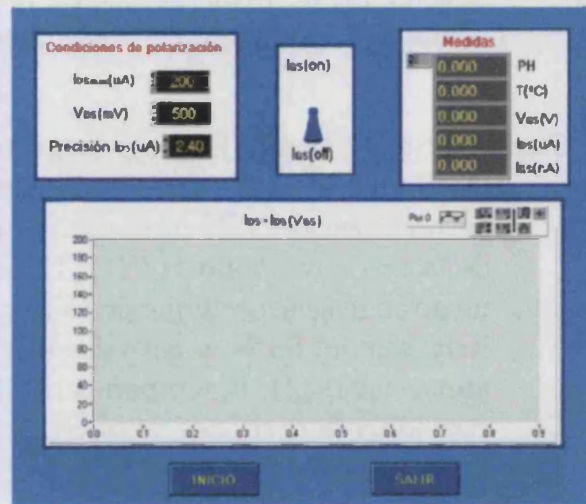
Curva de transconductancia. Las etapas del programa correspondiente a la obtención de la curva de transconductancia se muestra en el algoritmo de la figura 4.20. En primer lugar se introducen los datos; corriente de polarización máxima I_{dsmax} , tensión de polarización V_{ds} , habilitación de la medida de la

4.2. Sistema de instrumentación II

Control de las condiciones de polarización



Obtención de la curva de transconductancia



Variación temporal de la respuesta del sensor

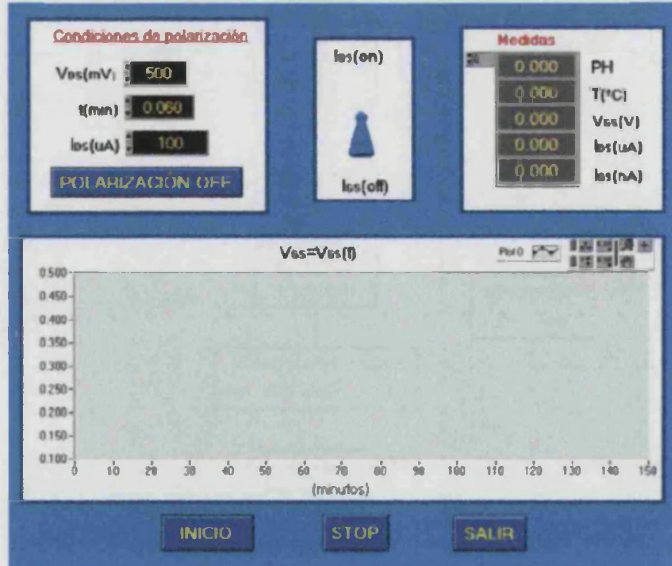


Figura 4.19: Paneles frontales de los programas de control del sistema de instrumentación II.

corriente de puerta I_{gs} y el incremento de la corriente de polarización ΔI_{ds} . Posteriormente se polariza el sensor con las condiciones indicadas, tensión y corriente, y entra en la ejecución de un bucle. En cada iteración del bucle se adquiere y almacena; el pH, la temperatura, la respuesta del sensor, la corriente de polarización y la corriente de puerta. Además se comprueba el valor de la corriente de polarización, de tal modo que si se alcanza la corriente I_{dsmax} termina la ejecución del bucle, finalizando el programa.

Control de V_{ds} e I_{ds} . El diagrama de flujo de la figura 4.20 muestra el algoritmo de la subrutina de control. En ella se introducen los siguientes datos: tensión de polarización V_{ds} , corriente de polarización I_{ds} y habilitación de la medida de la corriente de puerta I_{gs} . El programa entra en un bucle del que no sale a menos que se especifique de forma directa, mediante el botón SALIR. En cada iteración del bucle se actualizan las condiciones de polarización, se adquiere y almacena el pH, la temperatura, la respuesta del sensor, la corriente de polarización y la corriente de puerta.

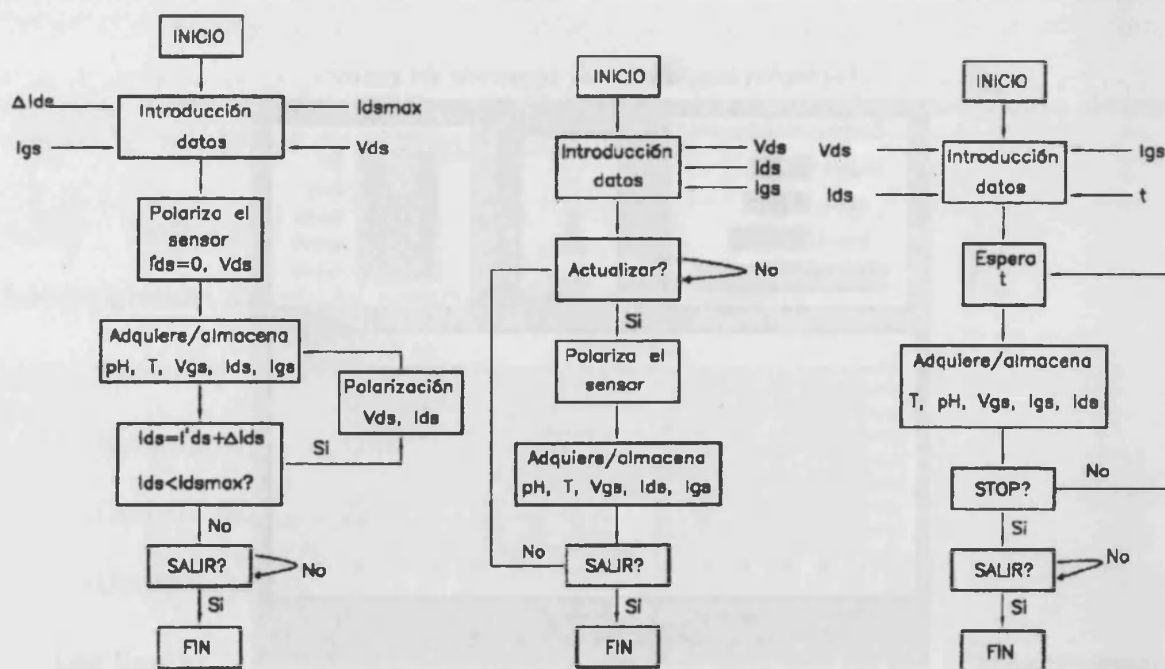


Figura 4.20: Algoritmos de los programas de las subrutinas: Curva de transconductancia, control de las condiciones de polarización y estabilidad del sistema de instrumentación II.

Estabilidad. La figura 4.20 muestra el algoritmo de la prueba de estabilidad, su finalidad es adquirir y almacenar; la temperatura, el pH, la respuesta del

4.2. Sistema de instrumentación II

sensor, la corriente de puerta y la corriente de polarización. Para iniciar el programa deben indicarse las condiciones de polarización del sensor, tensión y corriente, el tiempo de espera entre medidas (t) y si se quiere adquirir la corriente de puerta. Después el programa entra en la ejecución de un bucle que no finalizará hasta pulsar el botón de STOP. En cada iteración se adquieren y almacenan los datos en un fichero.

Compensación. El algoritmo de la subrutina de estabilidad se muestra en la figura 4.22. La finalidad de esta subrutina es mantener estable la respuesta del sensor mediante el control de la tensión de polarización aplicada al sensor. Los únicos datos que se requieren para iniciar la ejecución de la subrutina son la tensión y corriente de polarización. Tras aplicar las condiciones de polarización se considera un tiempo de espera (t), transcurrido ese tiempo se habilita el método de compensación. Se adquiere y almacena el pH, la temperatura, la respuesta del sensor y la corriente de polarización. Se establece una tensión de referencia ($V_{ref} = V_{gs}$) de modo que el programa tan sólo permitirá pequeñas variaciones de tensión respecto a V_{ref} .

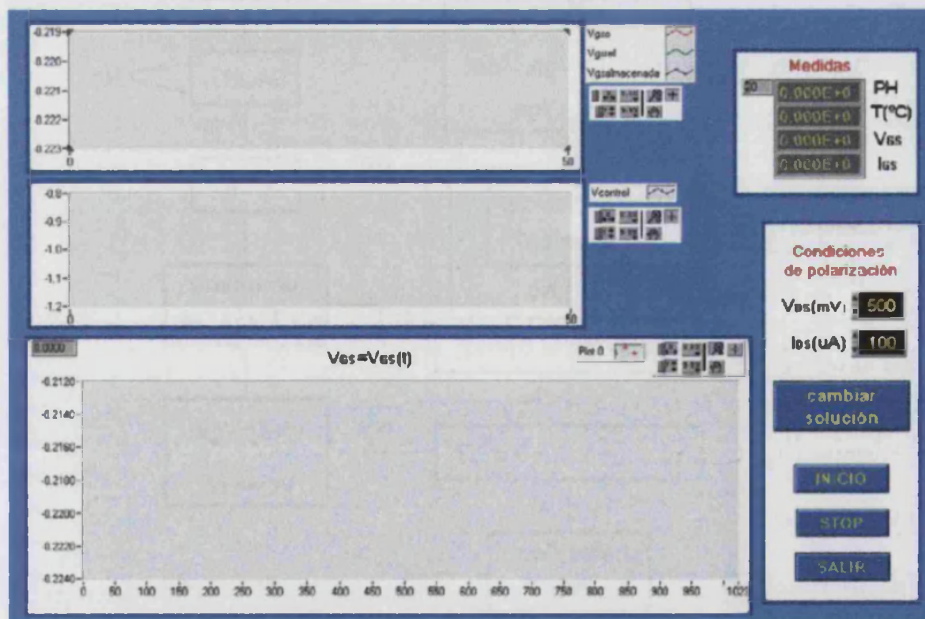


Figura 4.21: Panel frontal de la subrutina que aplica el método de compensación.

Mientras la respuesta del sensor se mantenga dentro del intervalo $[V_{ref} \pm 0.3]mV$ se limitará a adquirir los datos y a almacenarlos. Si la respuesta del sensor se encuentra fuera del rango establecido se evalúa otra condición, se comprueba si la tensión de control V_c pertenece al intervalo $[-1.8, -0.8]V$. Si el valor de V_c se encuentra dentro del intervalo especificado se modifica su valor, aumentándolo o disminuyéndolo, para que V_{gs} vuelva a situarse dentro del

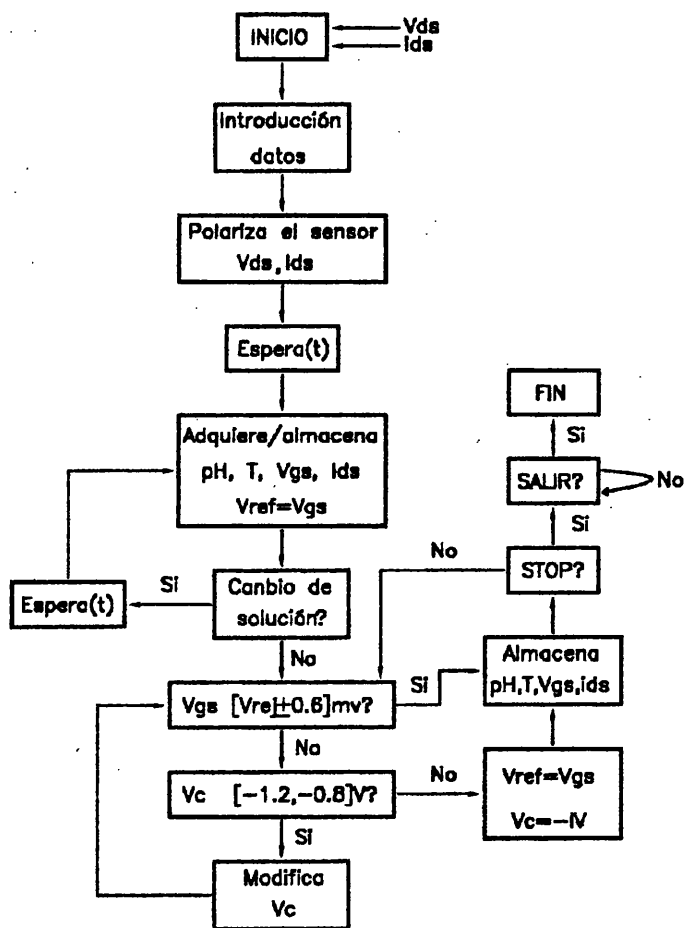


Figura 4.22: Algoritmo de la subrutina de compensación del sistema de instrumentación II.

4.3. Sistema de instrumentación III

intervalo $[V_{ref} \pm 0.3]mV$. Si por el contrario V_c deja de pertenecer al intervalo especificado, se modifica bruscamente fijando su valor en $-1V$, además se toma una nueva tensión de referencia. De nuevo se adquieren y almacenan los datos y se vuelven a evaluar los valores de V_{gs} y V_c sucesivamente. En el caso de que en algún momento se quiera cambiar la solución debe pulsarse el botón "cambiar solución" y el programa deja de polarizar el sensor para realizar el cambio. Cuando se introduce el sensor en una nueva solución se polariza de nuevo y antes de aplicar nuevamente el método de compensación transcurre el tiempo equivalente al tiempo de respuesta fijado internamente en el programa. Finalmente antes de tomar de nuevo los datos se establece la nueva tensión de referencia.

4.3 Sistema de instrumentación III

La figura 4.23 muestra el diagrama de bloques del sistema de instrumentación III y el circuito prototipo que permitirá la caracterización automática y simultánea de varios ISFETs.

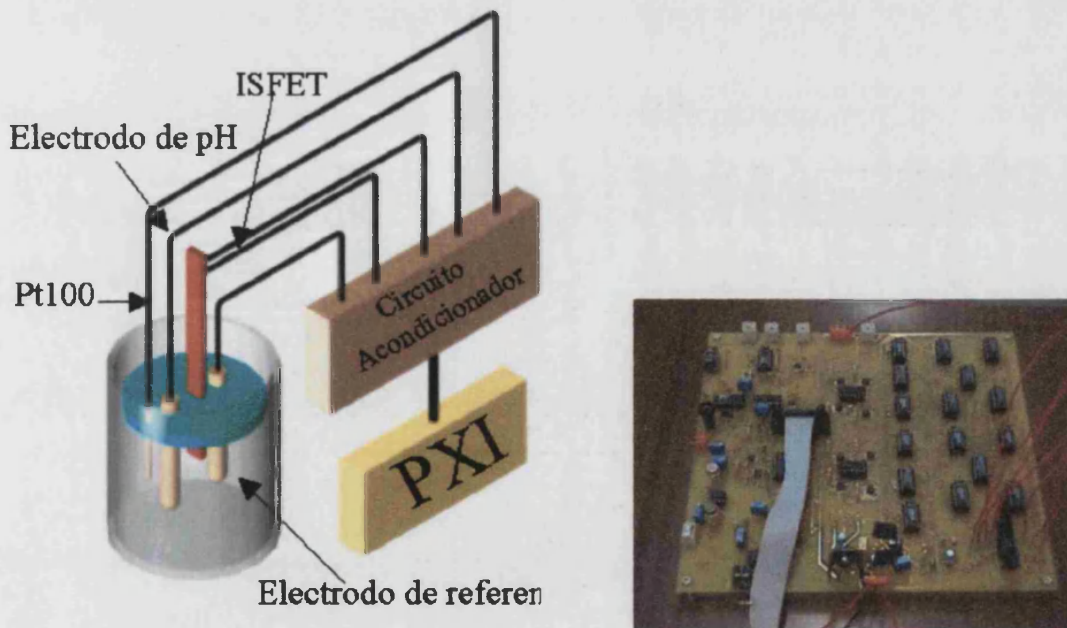


Figura 4.23: Diagrama de bloques y circuito prototipo del sistema de instrumentación aplicado a la caracterización simultánea de 8 sensores.

Aunque la implementación de este sistema de instrumentación no formaba parte de los objetivos del trabajo sí se ha realizado el diseño y se han comprobado algunos módulos por separado (control de registros y conmutadores, implementación de algunas subrutinas de control...). Las pruebas realizadas hasta el momento no han

sido ejecutadas sobre sensores sino que éstos se han simulado sustituyéndolos por resistencias. Así pues, todavía no se ha comprobado su funcionamiento con sensores pero las pruebas indican que su diseño ha sido correcto y en un futuro será utilizado para caracterizar los sensores y optimizar en gran medida el tiempo dedicado a la ejecución de los distintos protocolos.

Capítulo 5

Estudio y control de los inconvenientes del sensor

Es un requisito indispensable, en cualquier circuito acondicionador, conocer las características del sensor cuya respuesta se quiere acondicionar. Conociendo sus características es posible plantear cual debe ser el correcto funcionamiento del circuito acondicionador en aplicaciones reales.

En este caso, las características del sensor no se conocen en su totalidad por ello en primer lugar debe estudiarse su comportamiento. Es sabido que este tipo de sensores ofrecen una serie de inconvenientes comunes pero que pueden variar en función del tipo de sensor o proceso de fabricación del mismo. Así pues, en este capítulo, se estudian los principales inconvenientes o limitaciones asociadas al sensor. Se expone el estudio experimental realizado sobre las derivas temporales, el fenómeno de la histéresis y la dependencia térmica para unos sensores muy concretos, éstos han sido proporcionados por el CNM de Barcelona. Debido a que la respuesta del sensor depende de muchos factores (temperatura, tiempo, historia del sensor...), que no siempre se pueden controlar, en la actualidad no se realizan medidas absolutas. Este tipo de medidas obliga a conocer con profundidad las derivas temporales y dependencias térmicas de los sensores. Con los resultados experimentales obtenidos, fruto de las pruebas de caracterización realizadas, se propone un nuevo método de acondicionamiento para obtener una respuesta estable y fiable.

5.1 Características de los sensores estudiados

En este apartado se indican las características técnicas, eléctricas y químicas proporcionadas por el fabricante.

5.1.1 Características técnicas

- Diseño:
 - Tamaño 3.0 x 3.0 mm (Tamaño del chip)
 - Puerta 10 x 500 μA (Puerta del ISFET)
- Tecnología:
 - Transistor NMOS
- Niveles:
 - 1. Áreas de drenador y fuente ($x_j = 1.5\mu m$)
 - 2. Área de óxido delgado ($t_{ox} = 780 \text{ \AA} = 78 \text{ nm}$)
 - 3. Membrana de Si_3N_4 ($t_{nit} = 1000 \text{ \AA} = 100 \text{ nm}$)
 - 4. Contactos.
 - 5. Metalización (Al/1.0% Si)
 - 6. Pasivación (1.0 μm SiO_2 + Si_3N_4 PECVD)
- Encapsulación:
 - Polímeros fotocurables.

5.1.2 Características eléctricas

- Tensión umbral (0.7 ± 0.3)V
- Transconductancia max. ($75 \mu A/V$ (*)
- Rango dinámico 0.0 - 1.5 V
- Corrientes de fuga $< 10.0 \text{ nA}$

(*) En condiciones de medida $I_{ds} = 100 \mu A$, $V_{ds} = 50 \text{ mV}$

5.1.3 Características químicas

- Rango de pH 2-12 unidades, *linealidad* $> 99.9\%$
- Sensibilidad (53.0 ± 2.0) mV/pH
- Resolución
 - 0.1 pH (un punto de calibración)

5.2. Estudio de las derivas temporales

– 0.02 pH (tres puntos de calibración)

- Deriva temporal $< 1.0 \text{ mV/h}$

Los resultados que se muestran han sido obtenidos con varios ISFETs con el fin de comprobar la validez de las pruebas. Incluso algunos de ellos pertenecen a distintas obleas. Cada sensor se identifica por un código en el que se indica cual es el run, la oblea y el número de sensor.

Run Indica cual es el proceso de fabricación al que se ha sometido.

Oblea Indica el número de hornada dentro de un mismo proceso de fabricación.

Número del sensor Es el identificador del isfet dentro de una oblea.

Durante la realización de este trabajo se han estudiado sensores de tres runs distintos, concretamente el 1290, el 1233 y el 1500, y cinco obleas (1290-1-XXX, 1290-9-XXX, 1233-12-XXX, 1500-11-XXX, 1500-7-XXX).

5.2 Estudio de las derivas temporales

El principal inconveniente de los ISFETs que impide realizar medidas absolutas son sus derivas temporales. Entre la bibliografía consultada [1, 4], se ha comprobado que son muchas las publicaciones que existen al respecto. Estas comparten un objetivo común, pueden encontrarse en ellas multitud de resultados experimentales para establecer una serie de premisas que expliquen su comportamiento. Pero ninguno de los artículos consultados ofrece una explicación que justifique y determine analíticamente tales derivas. Por tanto, es difícil establecer un modelo de comportamiento que sea capaz de predecir con exactitud el comportamiento del sensor. Su comportamiento es complejo y difícil de explicar ya que en este tipo de sensores influye tanto su naturaleza (semiconductor) como el proceso químico que se establece en la interfase entre el electrolito y el dieléctrico. Además hay que tener en cuenta que los resultados presentados en las diferentes publicaciones no pueden generalizarse para todos los sensores sin cometer cierto grado de error. Esto principalmente es debido a que no existe un único proceso de fabricación y por tanto cada tipo de sensor requiere de un estudio concreto y detallado para determinar sus características. Si bien es verdad, como se verá en los resultados que se muestran en este capítulo, tienen un comportamiento característico.

Generalmente, la deriva temporal observada en la respuesta V_{gs} de cualquier ISFET puede dividirse en tres etapas: la etapa inicial caracterizada por una deriva rápida de V_{gs} , la segunda etapa en la cual la deriva de V_{gs} evoluciona con mayor lentitud y la última etapa en la cual se observa una dependencia lineal con el tiempo. Esto es cierto siempre y cuando se mantengan constantes las condiciones del entorno

como pueden ser la temperatura y el pH de la solución en la que se encuentra sumergido el sensor. Así pues, el primer estudio se dedica a las derivas temporales de V_{gs} con el fin de conocer y establecer las condiciones que deben cumplirse para realizar medidas de pH. Para llevar a cabo un buen acondicionamiento de la señal, proporcionada por el sensor, es imprescindible saber cómo son y qué factores pueden afectar a las derivas temporales.

Las pruebas iniciales a las que se someten los sensores pretenden conocer cómo afecta el pH de la solución a su respuesta temporal, V_{gs} . El estudio se divide en dos partes, en primer lugar se estudia la etapa inicial de la deriva temporal, es decir, cuando la respuesta del sensor se caracteriza por tener una variación más rápida e importante. En segundo lugar se realiza el mismo tipo de prueba pero centrando el estudio en la última etapa de la deriva temporal, cuando la respuesta del sensor ya se ha estabilizado y se observa una variación lineal con el tiempo. Las pruebas se han llevado a cabo con cinco sensores (1500 – 7 – [20; 21; 22; 23; 24]).

Etapa inicial. (Protocolo A)

1º Los sensores permanecen un mínimo de 12 h en seco.

2º Se hidratan, sin ser polarizados, durante aproximadamente 15 min en agua destilada.

3º Se sumergen en otra solución (pH4, pH7 o pH9) y se polarizan con 500 mV y 100 μ A. Permanecen polarizados durante 6.6 h.

Las condiciones de polarización aplicadas a los sensores no tienen una razón justificada. En ninguna publicación consultada se ha encontrado que deba cumplirse algún tipo de condición para establecer el punto de operación del sensor. Por contra se sabe que existe un punto de polarización conocido como isotérmico, será estudiado posteriormente, para el cual la influencia de la temperatura en la respuesta del sensor es mínima pero no podemos asegurar a priori su valor. En el CNM suelen utilizar estas condiciones de polarización y por ello se ha decidido seguir con las mismas.

En todos los sensores se observó un comportamiento similar por ello sólo se presentan los resultados de algunos de ellos.

En las gráficas 5.1, 5.2 y 5.3 debe destacarse que no siempre la respuesta del sensor se incrementa como muestran los resultados experimentales de la gráfica 5.1. En ella el sensor tiende a decrementar su respuesta al inicio de la prueba. Esto se debe a que el sensor, sumergido en principio en agua destilada, se sumerge en una solución de menor pH (pH4). Por tanto es otro factor a considerar, es decir, debería tenerse en cuenta qué salto de pH se produce. La respuesta inicial es distinta en función del salto de pH, si se produce el salto pH7 \rightarrow pH4 la respuesta V_{gs} tiende a disminuir y si el salto se produce en sentido contrario la respuesta tiende a aumentar desde un primer momento. Analizando las gráficas también se observa que las derivas

5.2. Estudio de las derivas temporales

temporales se ven influenciadas por el pH del líquido en el que se sumerge el sensor aunque en todos los casos se distinguen las tres etapas características mencionadas anteriormente. Se puede comprobar como la variación de la señal proporcionada por el sensor es mayor a medida que aumenta el pH, siendo apreciablemente menor para el caso de medios ácidos. Este comportamiento también fue observado por Chuan [1], éstos debido al comportamiento del propio sensor limitan su estudio a los medios ácidos. El motivo de tal comportamiento se atribuye en un principio a un problema de tipo químico, de estabilización de la doble capa formada en la interfase. Cabe pensar que una posible solución al problema observado, pero que es inadecuada, consiste en considerar un mayor tiempo de estabilización para poder eliminar esta primera etapa pero en ese caso se restringe su uso a medios básicos. Por tanto, supone un inconveniente si se realizan medidas en todo el rango de pH puesto que en medios ácidos se estabiliza con mayor rapidez y se incluiría la propia deriva del sensor. Sólo en el caso de que las derivas temporales en medios ácidos fuesen prácticamente nulas sería posible aumentar el tiempo de estabilización de tal modo que el error cometido se pudiese considerar despreciable. Otra solución que podría plantearse consiste en someter el sensor a una especie de precalentamiento antes de ser utilizado en una aplicación real con el fin de minimizar la etapa inicial de las derivas temporales. Lo más adecuado sería estudiar con detalle su comportamiento exclusivamente en medios básicos o bien en medios ácidos y proponer un protocolo de medida específico para cada aplicación en función del rango de pH que se va a medir. Es decir, si disponemos de un sistema FIA e inyectamos una muestra de la que no conocemos su pH no podemos saber a priori cual es el tiempo adecuado de respuesta y éste puede ser crucial para obtener exactitud en la medida. De todos modos no disponemos todavía de la suficiente información para plantear el método adecuado de medida.

La tabla 5.1 indica los intervalos de variación observados en la respuesta de los distintos sensores sometidos a las pruebas de derivas temporales, cuando han transcurrido 25, 50 y 100 min tras iniciar la prueba. Destacar que las derivas temporales pueden variar hasta 12 mV para un mismo pH con sensores distintos, aún perteneciendo a la misma oblea tal como muestran los resultados experimentales de la gráfica 5.4.

pH	$\Delta V_{gs}(mV)$		
	4	3.5-7	4.5-7.5
7	7.5-13	13-18	24.5-27
9	9-21	13-25	18.5-27
t(min)	25	50	100

Tabla 5.1: Intervalos de variación de V_{gs} , correspondientes a cinco sensores, cuando han transcurrido 25, 50 y 100 min tras iniciar la prueba.

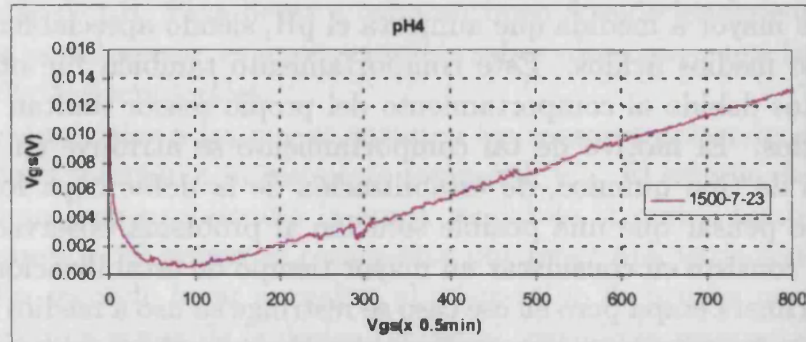


Figura 5.1: Resultados experimentales del sensor 1500-7-23 sumergido en una solución de pH4, protocolo A.

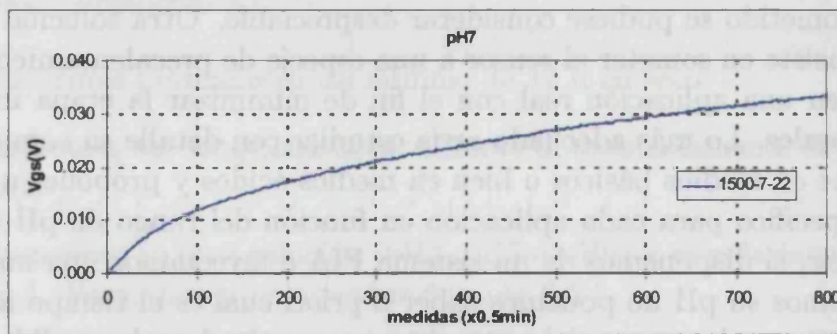


Figura 5.2: Resultados experimentales del sensor 1500-7-22 sumergido en una solución de pH7, protocolo A.

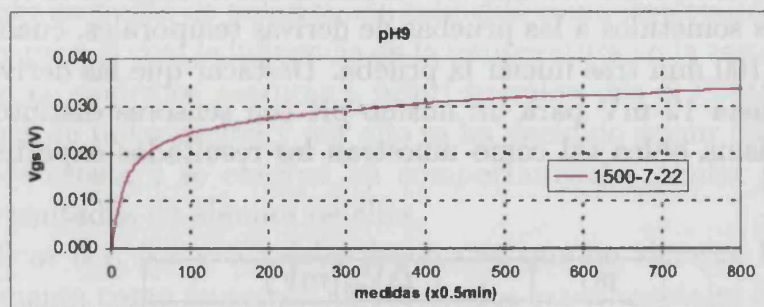


Figura 5.3: Resultados experimentales del sensor 1500-7-22 sumergido en una solución de pH9, protocolo A.

5.2. Estudio de las derivas temporales

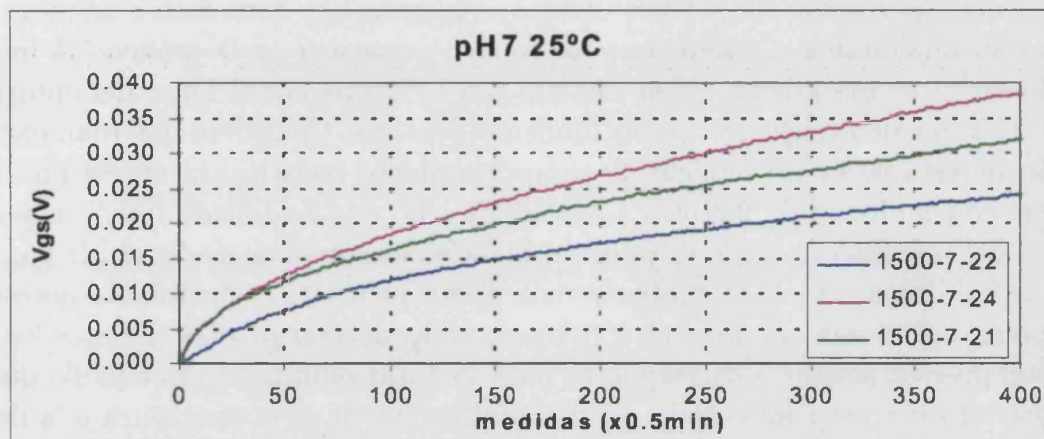


Figura 5.4: Resultados experimentales de los sensores 1500-7-[21-24-22] sumergidos en una solución de pH7 a 25°C.

La respuesta del sensor obtenida en todos los casos pone claramente de manifiesto que no es posible realizar medidas absolutas. Es decir, si se toma la respuesta del sensor cada 5 min ésta no puede referirse a la respuesta tomada al inicio de una prueba ya que además de los posibles cambios de pH deben considerarse las derivas temporales asociadas a su respuesta, V_{gs} . Por tanto, no puede tomarse la respuesta del sensor y referirla sin ningún tipo de modificación a la respuesta adquirida en la calibración del mismo. Para conseguir este tipo de medidas debe diseñarse un circuito acondicionador que mediante algún tipo de compensación sea capaz de mantener estable la respuesta del sensor, independientemente del pH, hasta que detecte un cambio del mismo. Debido a que la derivas temporales, entre otros factores, dependen del pH si se ignorasen se cometería un error inaceptable en la medida frente a un cambio de pH, en especial cuando la aplicación del sensor requiriera exactitud. No se puede saber de antemano qué factor corrector debe aplicarse a la respuesta del sensor cuando se produce un cambio de pH, a menos que se realice un estudio riguroso para cada sensor.

Por otra parte, también se verifica que no es posible a priori establecer un modelo que se ajuste al comportamiento observado. Sí es posible conocer la expresión que reproduzca su comportamiento pero siempre partiendo del resultado experimental y no al revés. Este es el método utilizado en algunas publicaciones como la presentada por Jung Chuan [5] donde se establecen unos parámetros para ajustar la respuesta teórica al comportamiento experimental. Lo que se pretende en las aplicaciones reales es que el modelo siempre sea capaz de reproducir la respuesta del sensor, bajo cualquier circunstancia, y eso todavía no se ha conseguido en el caso de los ISFETs. Por la experiencia obtenida en las múltiples pruebas realizadas en el laboratorio puede concluirse que el comportamiento de un mismo sensor no es repetitivo sino que depende de la historia del propio sensor, es decir del tiempo que ha estado

almacenado, del cambio de pH producido... Además hay otro factor añadido que dificulta su modelización puesto que tal como se muestra en la gráfica 5.4 incluso para sensores de una misma oblea sometidos a idénticas condiciones del entorno y polarización pueden tener un comportamiento distinto. Considero que plantearse el objetivo de establecer un modelo de comportamiento constituiría un estudio muy complejo con multitud de factores a considerar. Lo que realmente interesa, y es el objetivo del presente trabajo, es poder utilizar el sensor para medir el pH garantizando su fiabilidad. Desde el punto de vista electrónico esto es posible sin necesidad de disponer de un modelo del sensor pero eso sí, es necesario conocer todos los factores que pueden afectar a su respuesta para intentar eliminar todo aquello que no contenga información como es el caso de la influencia de la temperatura o la deriva temporal.

Así pues, el resultado de las primeras pruebas determina que la respuesta del sensor se estabiliza con mayor rapidez en medios ácidos, observándose menor variación en su respuesta. Es decir, el sensor se comporta mejor en medios ácidos.

La deriva temporal en polarización continua es muy importante ya que permite conocer la variación temporal que sufrirá la respuesta del sensor en un tiempo determinado, manteniendo todas las condiciones de trabajo constantes. Esta prueba pretende poner de manifiesto cómo son las derivas temporales en la última etapa, es decir, cuando la respuesta del sensor se caracteriza por tener una variación lineal con el tiempo. Al igual que en el caso anterior se comprobará que éstas también dependen del pH de la solución en la que se encuentre sumergido el sensor. El protocolo seguido en la prueba ha sido:

Etapa final. (Protocolo B) En esta prueba se estudia la deriva temporal en polarización continua. La prueba se ha realizado con un único sensor por dos razones. La primera razón es porque los resultados anteriores indican que todos los sensores tienen un comportamiento similar y la segunda razón por ser una prueba que requiere mucho tiempo.

1º Se polariza el sensor durante 1 h en pH4.

2º Polarización continua durante 23 h en pH4.

3º Polarización continua durante 12 h en pH9.

La gráfica 5.5 muestra el comportamiento totalmente lineal de la deriva temporal. Destacar que la deriva temporal es relativamente pequeña comparada con el caso anterior, es decir, el sensor proporciona una respuesta mucho más estable si funciona de modo continuo. Pero para aprovechar esta mejora en la estabilidad de la respuesta es necesario que el sensor se polarice mucho antes de realizar una medida, aún así cuando se produce un cambio de pH siempre existe un tiempo de establecimiento que dependerá del cambio de pH producido. Podríamos decir que el sensor

5.2. Estudio de las derivas temporales

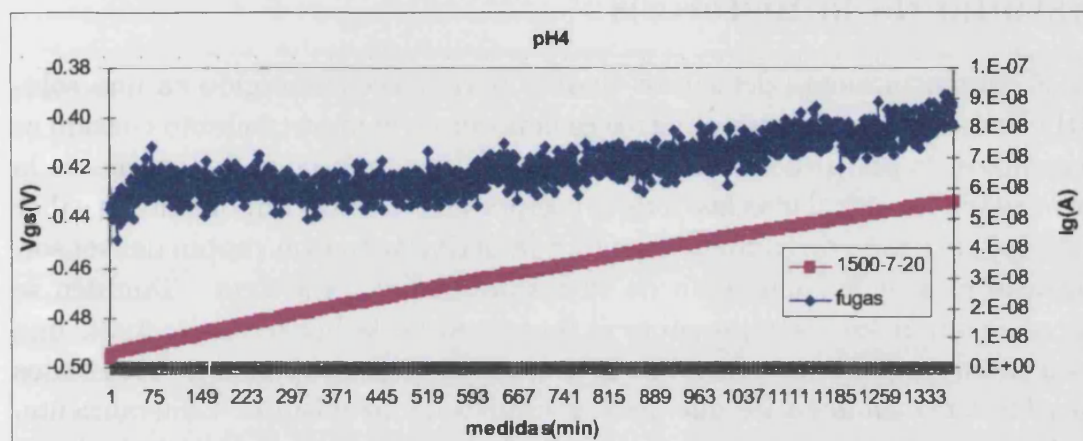


Figura 5.5: Respuesta V_{gs} y corriente de puerta I_{gs} del sensor 1500-7-20 durante 23 h.

necesita de un largo tiempo de precalentamiento para tener un comportamiento lineal en la variación temporal de su respuesta. Por tanto, de nuevo se verifica que no es posible realizar medidas absolutas a menos que sepamos con total seguridad cual es su comportamiento. Además hay que tener en cuenta, como se mostrará posteriormente, que la temperatura es un factor muy importante a considerar. Este hecho vuelve a apoyar la idea de pensar en aplicar algún tipo de compensación con el fin de mantener la respuesta del sensor dentro de un rango pequeño de variación independientemente de las condiciones del entorno. Para utilizar estos sensores es necesario que se calibren antes de realizar una medida, es decir, hacer medidas diferenciales. Esta característica no supone un inconveniente pues pueden utilizarse sistemas FIA o automatizar el proceso de medida con el fin de garantizar una calibración correcta y repetitiva.

pH	Vds(mV)	Ids(μ A)	T($^{\circ}$ C)	horas	Deriva(mV/h)
4	300	75	25	23	2.2
9	300	75	25	12	1.70

Tabla 5.2: Derivas temporales en polarización continua para pH4 y pH9.

Los resultados mostrados en la tabla 5.2 permiten concluir que las derivas temporales, a pesar de que el sensor esté funcionando durante muchas horas, siempre están presentes. Contrariamente a lo que ocurría en la etapa inicial las derivas temporales son prácticamente iguales tanto para medios ácidos como para medios básicos. Aún así no pueden ser ignoradas si se quieren realizar medidas absolutas de alta precisión.

5.3 Estudio de la histéresis

Estudiado el comportamiento del sensor cuando permanece sumergido en una solución de pH constante, el siguiente objetivo es conocer su comportamiento cuando se somete a cambios de pH (prueba de histéresis). La histéresis pone de manifiesto la importancia de tener controladas las derivas temporales. Lo más importante es saber distinguir entre el tiempo de establecimiento y la deriva temporal propia del sensor. De lo contrario el acondicionamiento de su respuesta llevará a error. También se han publicado numerosos trabajos sobre el fenómeno de la histéresis [1, 2, 3], una vez más son trabajos donde no se explica la causa sino que se exponen los resultados obtenidos y las conclusiones a las que lleva el análisis de los mismos. Generalmente, estos estudios se realizan en departamentos de electrónica donde se lleva a cabo la caracterización del sensor tratándolo como un mero dispositivo electrónico. Los motivos o las causas que expliquen las divergencias encontradas en su funcionamiento deben tratarse desde el punto de vista químico y de estado sólido.

Entre la bibliografía consultada, Chiang [3] expone que la histéresis es mayor para medios básicos dependiendo a su vez del tiempo de respuesta y del pH. En cambio Chuan [1] va más allá diciendo que las derivas temporales dependen de la histéresis. Al igual que en el caso anterior es posible que el comportamiento de los sensores estudiados en este trabajo difiera del presentado en los trabajos publicados por tratarse de otros sensores cuyo proceso de fabricación o características sean probablemente distintas. Por eso, también es necesario conocer la histéresis que presentan estos sensores para profundizar en su comportamiento y lograr un acondicionamiento correcto de la señal. Asimismo a partir de las pruebas experimentales se puede establecer cual es la relación entre las derivas temporales y la histéresis. El protocolo de medida utilizado para conocer la histéresis se especifica a continuación.

Histéresis. (Protocolo C)

- 1º Se hidrata el sensor durante 15 min en agua destilada.
- 2º Se polariza el sensor con 500mV y 100 μ A, sumergiéndolo en una solución de pH7 durante 1 h.
- 3º Deja de polarizarse el sensor y se sumerge en una solución de pH4, durante 1 h.
- 4º Deja de polarizarse el sensor y se sumerge en una solución de pH7, durante 1 h.
- 5º Deja de polarizarse el sensor y se sumerge en una solución de pH9, durante 1 h.
- 6º Deja de polarizarse el sensor y se sumerge en una solución de pH7, durante 1 h.

5.3. Estudio de la histéresis

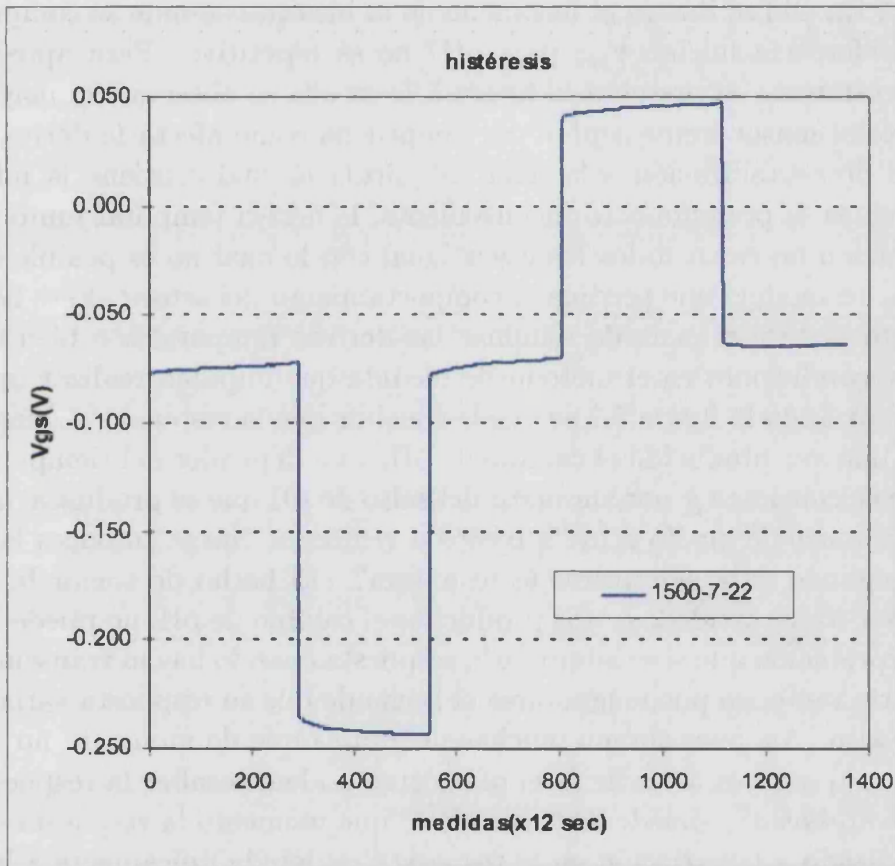


Figura 5.6: Respuesta del sensor 1500-7-22 sometido a cambios bruscos de pH, $pH7 \Rightarrow pH4 \Rightarrow pH7 \Rightarrow pH9 \Rightarrow pH7$, protocolo C.

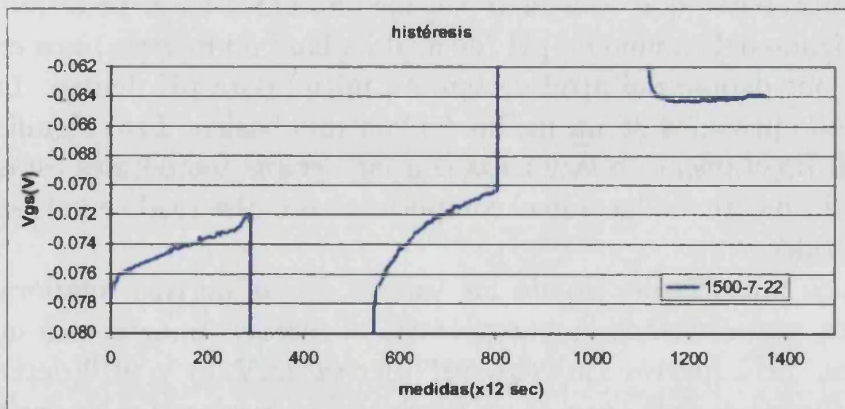


Figura 5.7: Zoom de la zona central de la figura 5.6, (pH7).

La figura 5.6 corresponde a los resultados experimentales obtenidos al aplicar el protocolo C. En ella se ilustra el fenómeno de la histéresis donde se comprueba que el nivel de referencia inicial, V_{gs} , para pH7 no es repetitivo. Para apreciar mejor este comportamiento se presenta la figura 5.7, en ella se observa con mayor detalle la respuesta del sensor frente a pH7. Se comprueba cómo afecta la deriva temporal y el tiempo de estabilización a la señal adquirida la cual contiene la información del pH. Además se presenta otro inconveniente, la deriva temporal junto al tiempo de estabilización no es en todos los casos igual con lo cual no es posible establecer un, a priori, un modelo que prediga el comportamiento del sensor. Este hecho pone de manifiesto la importancia de eliminar las derivas temporales o bien establecer una serie de condiciones en el método de medida que impidan realizar una lectura errónea. Analizando la figura 5.7 se puede concluir que la respuesta del instrumento de medida, una vez producido el cambio de pH, va a depender del tiempo de estabilización que se considere y por supuesto del salto de pH que se produzca, es decir, si el salto se produce de medio ácido a básico o viceversa. Surge entonces la siguiente pregunta, ¿cuando debe adquirirse la respuesta?. El hecho de tomar la respuesta cuando hayan transcurrido 2 s, tras producirse el cambio de pH, no puede llevar a la misma interpretación que si se adquiere la respuesta cuando hayan transcurrido 40 s. Por otra parte tampoco puede ignorarse el hecho de que su respuesta variará dependiendo del salto. Así pues surgen muchas preguntas que de momento no se pueden resolver. Si lo que se va a medir es el pH ¿cómo podemos saber la respuesta que le corresponde al sensor?, ¿puede distinguirse en que momento la respuesta del sensor se ha estabilizado y la variación en la respuesta es debida únicamente a las derivas temporales?, ¿cómo va a influir la temperatura?. Con las pruebas realizadas hasta el momento y la bibliografía consultada es imposible determinar cómo debe diseñarse el circuito acondicionador o cual debe ser el método de compensación aplicado para mantener la respuesta del sensor estable.

Considerando los resultados experimentales presentados en algunas publicaciones [1], puede comprobarse que coinciden con los obtenidos en el presente estudio, es decir, dependiendo del cambio de pH (de ácido a base o viceversa) nos encontramos por encima o por debajo del nivel de tensión inicial para pH neutro. La histéresis es mayor cuando pasamos de un medio ácido a uno básico. Esto significa que si la histéresis está directamente relacionada con las derivas temporales éstas deben ser mayores. Precisamente ese ha sido el comportamiento observado en el estudio de las derivas temporales.

Supongamos un ejemplo, donde los valores de las derivas temporales son hipotéticos, para conocer cómo se comportaría el sensor. Imaginemos que tenemos tres soluciones: pH4 (deriva 1mV/h), pH7(deriva 2mV/h) y pH9(deriva 3mV/h). La figura 5.8 ilustra el ciclo seguido en la prueba de histéresis y las variaciones que se producirían en la respuesta del sensor.

A continuación se detalla analíticamente cual sería la variación de la respuesta

5.3. Estudio de la histéresis

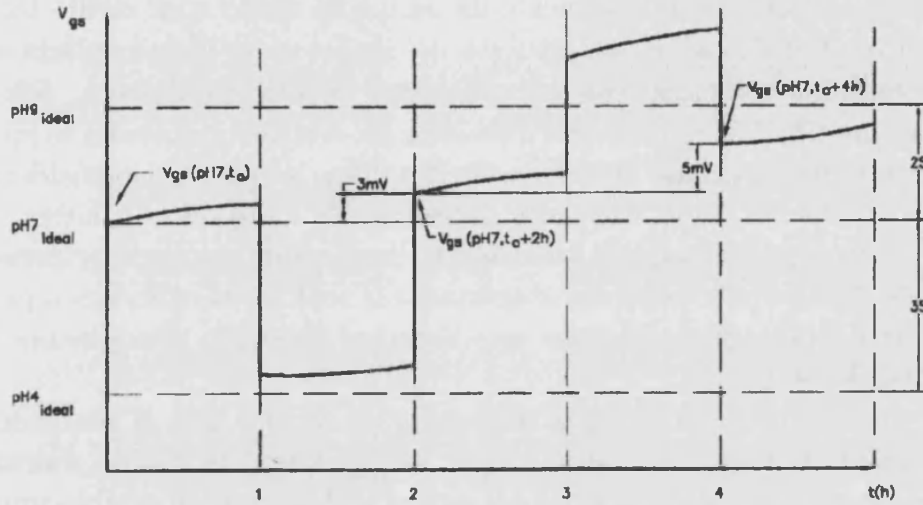


Figura 5.8: Ciclo seguido en la prueba de histéresis: $pH7 \Rightarrow pH4 \Rightarrow pH7 \Rightarrow pH9 \Rightarrow pH7$

del sensor en función del pH y el tiempo durante toda la prueba.

$$V_{gs}(pH7, t_o)$$

$$V_{gs}(pH7, t_o + 1h) = V_{gs}(pH7, t_o) + \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH7} \cdot 1h$$

$$V_{gs}(pH4, t_o + 1h) = V_{gs}(pH7, t_o + 1h) - 3upH \cdot S$$

$$V_{gs}(pH4, t_o + 2h) = V_{gs}(pH4, t_o + 1h) + \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH4} \cdot 1h$$

$$V_{gs}(pH7, t_o + 2h) = V_{gs}(pH4, t_o + 2h) + 3upH \cdot S = V_{gs}(pH7, t_o) + \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH4} \cdot 1h + \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH7} \cdot 1h$$

$$V_{gs}(pH7, t_o + 2h) - V_{gs}(pH7, t_o) = \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH4} \cdot 1h + \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH7} \cdot 1h = 3mV$$

donde S representa la sensibilidad del sensor y $\frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pHx}$ la deriva temporal del sensor cuando se sumerge en una solución de pHx.

Por tanto cuando se vuelve de nuevo a la solución pH7 el sensor ofrece una respuesta 3 mV superior a la de partida.

Siguiendo el mismo proceso para el resto de la prueba se obtiene

$$V_{gs}(pH7, t_o + 4h) - V_{gs}(pH7, t_o + 2h) = \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH9} \cdot 1h + \frac{\Delta V_{gs}}{\Delta t} |_{pH7} \cdot 1h = 5mV$$

En este caso el salto se ha producido de un medio ácido a un medio básico y al volver de nuevo al medio ácido la respuesta del sensor se ve incrementada en 5mV.

Estos resultados coinciden con los obtenidos experimentalmente, por ello, es lógico pensar que si se logra eliminar o disminuir las derivas temporales se modificará de igual modo el fenómeno de la histéresis. Así pues, lo que cabía considerar como una segunda limitación o inconveniente del sensor es fruto de la primera, por ello no supone un problema añadido. Además su eliminación nos permite pensar en la posibilidad de llevar a cabo medidas absolutas tras realizar la calibración pertinente del sensor. No obstante para asegurar este hecho es necesario previamente estudiar la sensibilidad del sensor.

Como conclusión de las pruebas realizadas se deduce que el fenómeno de la histéresis, contrariamente a lo afirmado por Jung Chuan, es debido únicamente a la existencia de las derivas temporales del sensor y al tiempo de establecimiento del sensor.

5.4 Estudio de la dependencia térmica

Conocer como influye la temperatura en la respuesta del sensor no es tarea fácil desde el punto de vista teórico por varios motivos. Debe tenerse en cuenta su influencia sobre el electrodo de referencia, sobre la solución en la que se encuentra sumergido el sensor, sobre la movilidad de los portadores en el semiconductor, sobre las derivas temporales y sobre la sensibilidad del sensor. Para realizar un estudio teórico riguroso se requieren conocimientos tanto químicos como de estado sólido. Aún así, conocer de manera exacta cómo puede verse afectada la respuesta del sensor es muy difícil. Y mucho menos se pueden generalizar los resultados para todos los sensores puesto que se ha demostrado que cada uno puede comportarse de distinto modo. No obstante en la bibliografía pueden encontrarse trabajos como los presentados por Chuan, Barabash y Gui-Hua [8, 9, 10, 11] cuyo objetivo es conocer dicha dependencia. En todos ellos se realizan aproximaciones para facilitar el desarrollo del cálculo teórico y cuando se comparan los resultados teóricos con los experimentales, como es de esperar, no coinciden pero sí se comporta del modo que se espera. Por tanto, un estudio riguroso servirá para establecer hipótesis o las bases de funcionamiento pero no se puede esperar que el sensor se comporte, exactamente, del mismo modo que los resultados analíticos indican. Además, es necesario que los circuitos o las pruebas de caracterización sean precisas, y si es posible automatizadas, con el fin de que en el proceso de medida no se produzcan perturbaciones ajenas al mismo y poder contrastar los resultados con fiabilidad. Por todo ello, una de las soluciones para eliminar la dependencia térmica, consiste en mantener la temperatura constante durante las pruebas pero no en todas las aplicaciones puede mantenerse esta condición.

Considerando los resultados publicados en los artículos consultados es evidente

5.4. Estudio de la dependencia térmica

que la temperatura es un parámetro muy importante a considerar. En ellos se pone de manifiesto la influencia térmica sobre la sensibilidad del sensor. Los resultados experimentales verifican esta dependencia pero en ellos no se establece una dependencia totalmente lineal de la sensibilidad con la temperatura. Así pues, no se puede establecer un método de compensación basado en la aplicación de un factor corrector. Es necesario conocer bajo qué condiciones se han realizado las pruebas en el laboratorio. Además, según los resultados derivados del estudio realizado por Chuan el coeficiente térmico depende del pH para una corriente de polarización constante pero si varía la corriente de polarización dicho coeficiente térmico también se modifica, pudiendo ser positivo o negativo, de tal modo que debe existir una corriente para la cual la dependencia térmica sea nula, es decir, existe un punto de operación isotérmico. Estas mismas conclusiones han sido publicadas por Gui-Hua.

En este apartado se presentan los resultados experimentales obtenidos en las distintas pruebas realizadas para conocer la influencia de la temperatura.

Las pruebas que se han realizado son las siguientes:

- Comprobar el efecto de la temperatura en la primera etapa de la deriva temporal, deriva inicial.
- Comprobar el efecto de la temperatura en la etapa final de la deriva temporal, cuando la respuesta del sensor ya se ha estabilizado.
- Repetir la prueba de histéresis provocando cambios de temperatura.
- Comprobar cómo le afectan al sensor los cambios bruscos de temperatura.
- Búsqueda del punto de polarización isotérmico.

Deriva inicial. En las pruebas realizadas se ha seguido el protocolo A, descrito con anterioridad, éste se ha repetido para dos temperaturas distintas: 25°C y 10°C.

Analizando los resultados presentados en la gráfica 5.9, donde se muestra la respuesta experimental de tres sensores, se comprueba que para un mismo sensor las derivas temporales aumentan a medida que se incrementa la temperatura. Para una temperatura de 10°C puede considerarse que la deriva temporal es prácticamente despreciable. No ocurre lo mismo cuando aumenta la temperatura tal como muestran las curvas experimentales de los sensores 1500-7-23 y 1500-7-22. En ambas, tras transcurrir aproximadamente 50 min empiezan a mostrar un incremento aproximado en su respuesta de 2.4 mV/h.

Por tanto, se concluye que las derivas temporales, manteniendo el pH constante, son menores a medida que disminuye la temperatura. Así pues, dependiendo de la aplicación en la que se utilice el sensor, es posible que las derivas temporales tomen

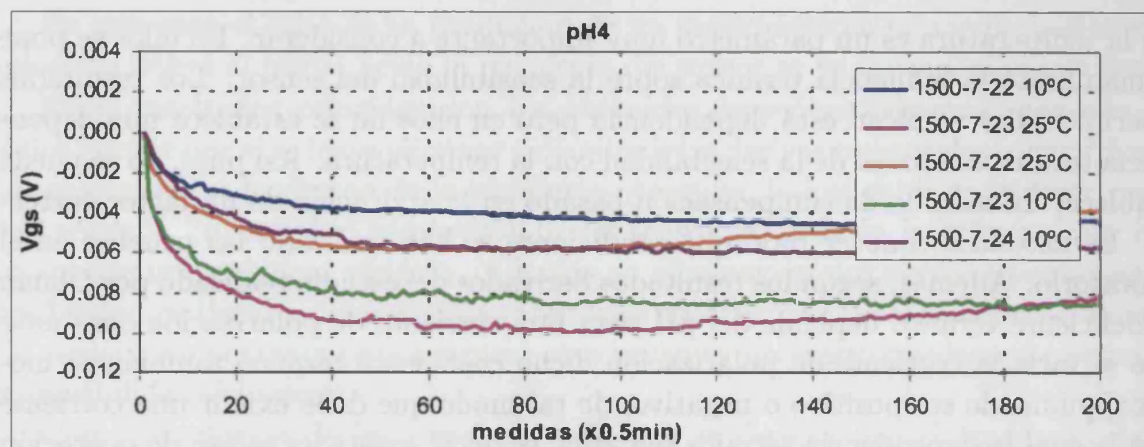


Figura 5.9: Derivas temporales de los sensores 1500-7-[22,23,24] a 10°C y 25°C.

un papel crítico o simplemente puedan despreciarse.

Deriva final. (Protocolo E) En esta segunda prueba, además de la influencia térmica sobre las derivas temporales, se ha estudiado si el punto de operación influye en las derivas temporales. La tabla 5.3 indica paso a paso, siguiendo el orden en que se ha realizado la prueba, los parámetros que se han variado durante la misma han sido las condiciones de polarización, tensión y corriente. La afirmación de que existe un punto isotérmico, para el cual la influencia de la temperatura es prácticamente nula, planteó la posibilidad de que pudiese existir una relación entre las derivas temporales y el punto de operación del sensor. Por ello se creyó conveniente variar las condiciones de polarización y comprobar su influencia sobre las derivas temporales, también se han medido las corrientes de puerta con el mismo fin.

El protocolo E especifica cuales han sido las etapas seguidas para llevar a cabo la prueba.

- 1º El sensor permanece un mínimo de 12 h en seco.
- 2º Se hidrata en agua destilada durante 15 min.
- 3º Se polariza a 300 mV y 75 μ A en una solución de pH4 hasta que la variación de la deriva temporal es lineal, aproximadamente durante 1 h.
- 4º Permanece polarizado durante 23 horas a 25°C.
- 5º Posteriormente se van cambiando las condiciones de polarización y temperatura tal como muestra la tabla 5.3.

5.4. Estudio de la dependencia térmica

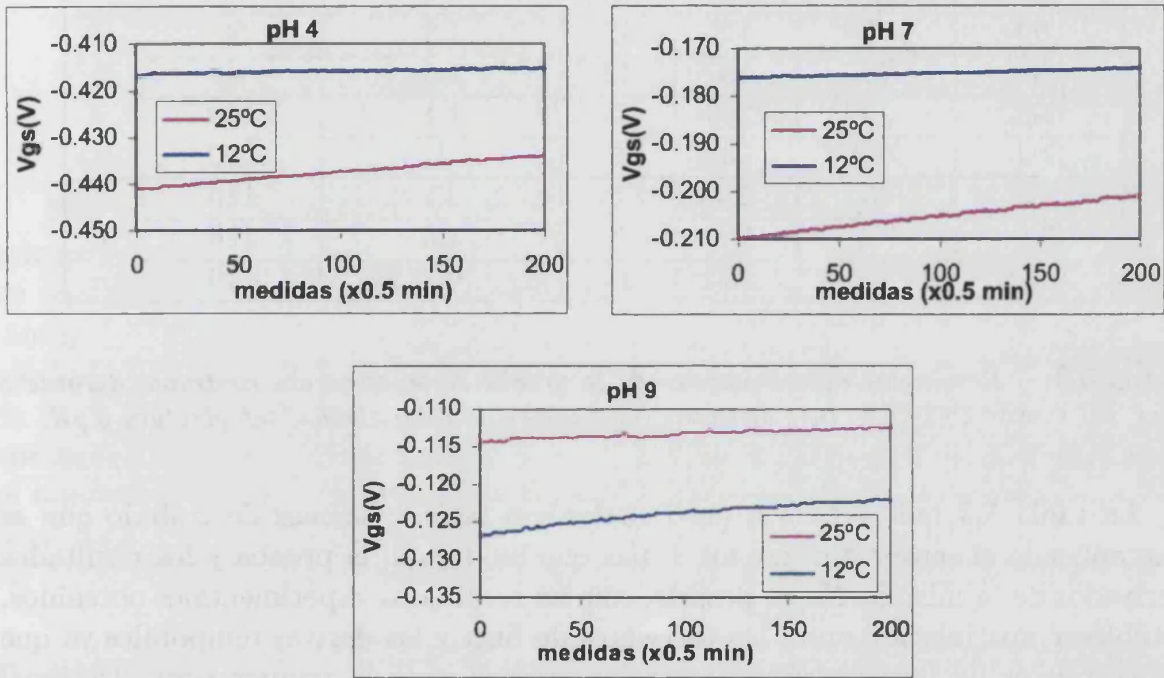


Figura 5.10: Respuesta del sensor frente al tiempo para distintas temperaturas, 12° C y 25° C, y distintos pHs; pH4, pH7 y pH9.

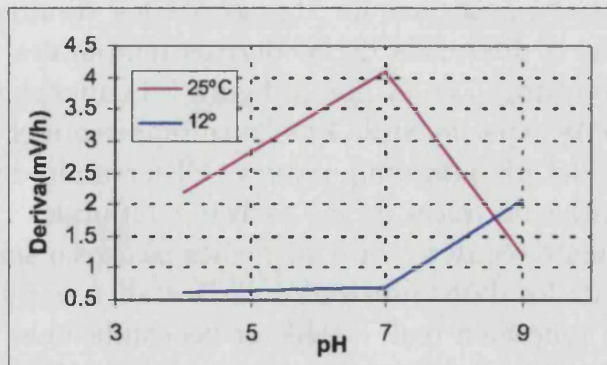


Figura 5.11: Representación de las derivas temporales frente al pH para temperaturas de 12° C y 25° C ($V_{ds} = 300 \mu A$, $I_{ds} = 75 \mu A$).

V_{ds} (mV)	I_{ds} (μA)	T($^{\circ}C$)	horas	Deriva(mV/h)	fugas(nA)	pH
300	75	25	23	2.1	90	4
300	75	12	3	0.73	90	
500	75	12	2	0.5	90	
300	150	12	2	0.5	90	
300	75	12	3.5	1.9	90	7
300	75	25	12	1.3	90	
500	75	25	3	1.1	100	
300	150	25	4	1	100	
300	75	25	3	4.1	110	7
300	150	25	3	3.6	120	
300	75	12	11	0.7	110	

Tabla 5.3: Resultados experimentales de la prueba de polarización continua, durante 3 días, del sensor 1500-7-20 bajo distintas condiciones de polarización, temperatura y pH.

La tabla 5.3 indica paso a paso cuales son las condiciones de trabajo que se han aplicado al sensor durante los 3 días que ha durado la prueba y los resultados derivados de la misma. No es posible, con los resultados experimentales obtenidos, establecer una relación entre las corrientes de fuga y las derivas temporales ya que las corrientes de fuga no sufren variación aunque varíe la temperatura. De igual modo si se mantienen constantes las condiciones de temperatura, para un mismo pH, un cambio en las condiciones de polarización no supone un cambio apreciable en las derivas temporales.

La figura 5.10 muestra gráficamente algunos de los resultados experimentales donde puede apreciarse la diferencia de las derivas temporales para un mismo pH cuando varía la temperatura. Por último la figura 5.11 ilustra con mayor claridad los resultados del estudio experimental. En ella se representa el valor de las derivas temporales en función del pH y la temperatura. Observando dicha gráfica no puede establecerse una variación lineal de las derivas temporales con la temperatura, además el comportamiento según se trate de medios básicos o ácidos es muy diferente. Así pues, a partir de los datos mostrados en la gráfica se puede concluir que es importante, dada una aplicación real, establecer las condiciones de temperatura. Si esto no es posible será necesario conocer previamente a partir de qué temperatura o rango de pH es importante considerar las derivas temporales. Obligatoria, si no se establece un método de compensación se requerirá realizar la calibración del sensor asiduamente para garantizar un error pequeño en la medida

Por tanto de los resultados experimentales se concluye que:

-No puede establecerse una relación entre las derivas temporales y las condi-

5.4. Estudio de la dependencia térmica

ciones de polarización.

-También se desecha la posibilidad de que las corrientes de puerta contengan información sobre las derivas temporales.

-Las derivas temporales pueden ser incluso de 4.1mV/h a pesar de ser utilizado previamente durante 55 horas.

-Las derivas temporales son mayores en medios básicos al disminuir la temperatura.

De las conclusiones extraídas, la última de ellas no puede generalizarse. En primer lugar porque la prueba se ha realizado con un único sensor. Además debe considerarse que la respuesta del sensor en medios básicos es más lenta y por tanto, independientemente de la temperatura, las derivas temporales deberían ser inferiores a las observadas en medios ácidos. También, como se mostró en el estudio de la histéresis, la respuesta del sensor puede variar dependiendo del salto de pH que se produzca. Por tanto para caracterizar las derivas temporales con fiabilidad es necesario realizar multitud de pruebas que contemplen todas las posibilidades. Esta tarea exige muchísimo tiempo y prácticamente es imposible considerar todas las combinaciones de pH, temperatura e historia del sensor.

Histéresis. (Protocolo F) En esta prueba, cuyo resultado experimental se muestra en la figura 5.12, se ponen de manifiesto todos los factores que afectan a la respuesta del sensor (derivadas temporales, temperatura y pH).

Tal como se aprecia en la gráfica sólo podría realizarse la medida correcta en el momento que se produce el cambio de pH, es decir, el proceso de medida requiere controlar las condiciones de trabajo. Es necesario conocer cuando se produce el cambio de pH. Además, por lo demostrado hasta ahora, también sería necesario establecer un tiempo de respuesta ya que las derivas temporales serán distintas en función de las condiciones de trabajo y el pH. Por tanto el tiempo de respuesta puede afectar seriamente a la precisión de la medida. Así pues, quedan por determinar dos parámetros, que todavía no se han estudiado, para que la lectura sea correcta. Estos parámetros son: el tiempo de respuesta y la sensibilidad. El tiempo de respuesta debe considerarse como un parámetro clave en la adquisición de la respuesta del sensor. Debido a la deriva temporal asociada al sensor, que a su vez se ve influenciada por la temperatura y el pH, la sensibilidad puede verse afectada si el tiempo de establecimiento considerado no es el adecuado llevando a una interpretación incorrecta de la respuesta ofrecida por el sensor.

Las condiciones de trabajo aplicadas al sensor para obtener la gráfica 5.12 deben dividirse en siete tramos, cada uno de ellos con diferentes condiciones de trabajo tal como especifica el protocolo F.

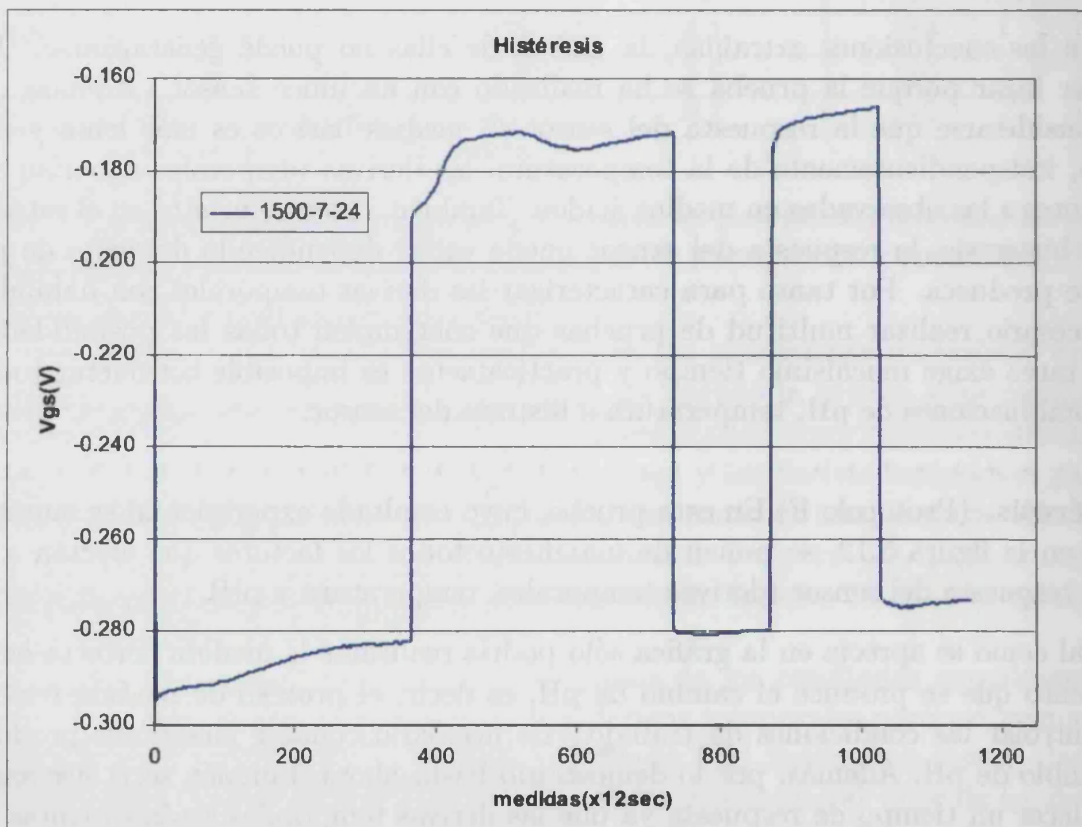


Figura 5.12: Respuesta del sensor 1500-7-24 cuando se somete a variaciones bruscas de pH y de temperatura durante 3 h.

5.4. Estudio de la dependencia térmica

- 1° El sensor se hidrata durante 15 min en agua destilada.
- 2° Se sumerge en una solución de pH 7 a 25°C durante 15 min.
- 3° Se varia la temperatura de la solución pasando de 25°C a 10°C, manteniéndolo sumergido durante 1 h.
- 4° Se sumerge en una solución de pH 8.83 a 10°C durante 30 min.
- 5° Se varia la temperatura de la solución pasando de 10°C a 25°C, manteniéndolo sumergido durante 45 min.
- 6° Se sumerge de nuevo en una solución de pH 7 a 25°C durante 30 min.
- 7° Se sumerge en una solución de pH 8.83 a 25°C durante 30 min.
- 8° Se sumerge en una solución de pH 7 a 25°C durante 30 min.

Esta prueba pone claramente de manifiesto que no es posible realizar medidas absolutas a menos que se aplique algún tipo de control sobre la respuesta del sensor. La señal se ve afectada por diversos parámetros; temperatura, pH, tiempo de respuesta... los cuales la mayoría de veces no pueden controlarse en una aplicación real. Es imposible distinguir de forma clara si el cambio en la respuesta del sensor es debido a derivas temporales, de temperatura o de pH. De momento no se puede separar la contribución de cada uno de estos efectos en la respuesta final si se considera un intervalo de cinco unidades de pH. Hay que plantear un método de medida adecuado pero para ello todavía es necesario conocer cómo varia la sensibilidad. No obstante la sensibilidad no puede medirse de forma exacta mientras no se tengan controladas las limitaciones inherentes al sensor. Otro inconveniente es el problema de la saturación del circuito de medida puesto que la respuesta del sensor nunca se estabiliza, es decir, si se quieren realizar medidas en continuo la duración de las pruebas debe ser limitada. De lo contrario el incremento continuo en la respuesta del sensor puede llevar a la saturación del circuito acondicionador.

Cambios bruscos de temperatura (Protocolo C) Otra prueba que resulta de interés es conocer cómo afecta a la respuesta del sensor los cambios bruscos de temperatura. El comportamiento del sensor frente a cambios térmicos puede influir, cuando se realice la calibración del sensor, en las condiciones a establecer para llevar a cabo las medidas. Es decir, al igual que en los electrodos de pH convencionales, es posible que exista una limitación en la diferencia de temperatura entre las muestras utilizadas para la calibración y la muestra de la solución a analizar.

El protocolo G, descrito a continuación, es el que se ha seguido para la realización de la prueba:

- 1º Se hidrata el sensor con agua destilada durante 15 min.
- 2º Se sumerge el sensor en una solución de pH constante, polarizándolo con 500 mV y 100 μA , hasta que su respuesta se estabiliza.
- 3º Se sumerge el sensor, aproximadamente durante 5 min, en un recipiente cuya solución está a temperatura ambiente.
- 4º Se extrae el sensor del recipiente y se introduce en otra solución que se encuentra a distinta temperatura. Permanece sumergido aproximadamente 5 min.
- 5º De este modo se provocan cambios bruscos de temperatura de manera continuada sumergiendo el sensor alternadamente en ambos recipientes.

La prueba se ha realizado con dos sensores produciendo cambios bruscos de temperatura de 2°C, 5°C y 10°C. La gráfica 5.13 muestra los resultados experimentales del isfet 1500-7-22 cuando el cambio de temperatura es de 10°C. En ella se observa como dicho cambio afecta a la respuesta del sensor. Además el efecto observado también depende del pH en el que se sumerja el sensor. Por otra parte sigue apreciándose el efecto de las derivas temporales.

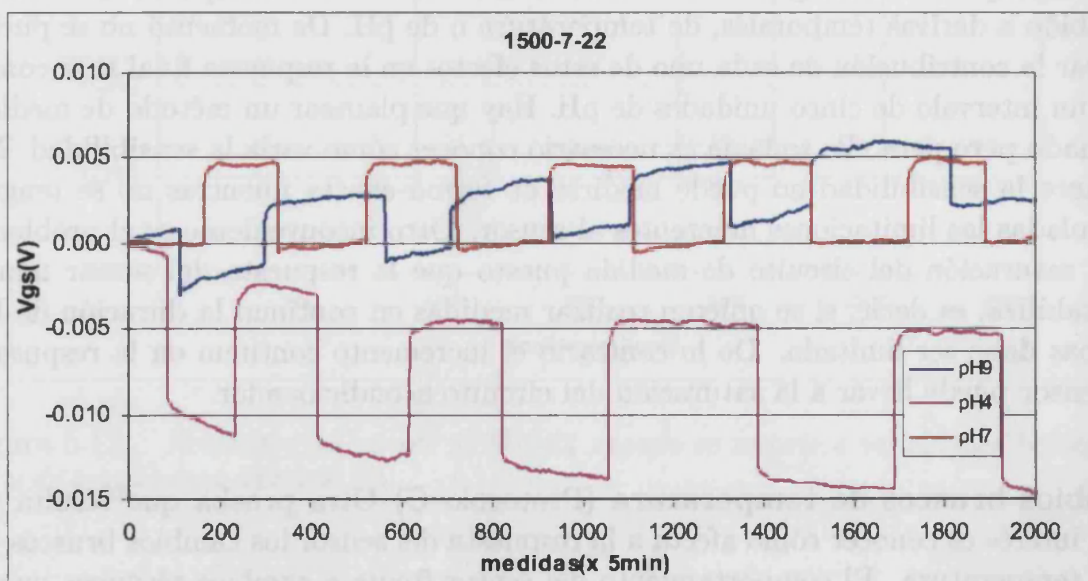


Figura 5.13: Respuesta del sensor 1500-7-22 frente a cambios bruscos de temperatura, $\Delta T = 10^\circ C$.

La tabla 5.4 indica las variaciones de tensión observadas en la respuesta del sensor ante cambios bruscos de temperatura de 10°C para dos sensores. En ella se comprueba que la variación es mayor para medios ácidos. Por tanto, al igual que

5.4. Estudio de la dependencia térmica

en los electrodos de pH será necesario que al realizar la calibración del sensor la solución patrón esté a la misma temperatura que la muestra que se vaya a analizar. Suponiendo que la sensibilidad del sensor es $53\text{mV}/\text{pH}$, un error de 5mV significa tener un error de 0.009pH pero si consideramos el salto producido en una solución buffer de pH4 el error se incrementa notablemente siendo de 0.66pH , error inaceptable en la mayoría de las aplicaciones. En todo caso también cabría la posibilidad de calibrar el sensor en medios básicos, cuando la diferencia de temperatura sea grande, pero antes de establecer esta condición es necesario conocer si el sensor es válido para medios básicos así como la aplicación en la que se va a utilizar, es decir, el rango de pH que se va a medir.

isfet	1500-7-22	1500-7-24
4	8-10	20-35
7	5	5
9	3	3.5
pH	ΔV_{gs} (mV)	ΔV_{gs} (mV)

Tabla 5.4: Variaciones de V_{gs} , observadas en dos sensores sometidos a cambios bruscos de temperatura de 10°C .

La tabla 5.4 resume las variaciones de tensión observadas en la respuesta de dos sensores sometidos a cambios bruscos de temperatura de 10°C . Esta misma prueba se ha repetido produciendo cambios de temperatura menores, la respuesta ha sido la misma pero de menor influencia como era de esperar. En el caso del isfet 1500-7-22 al provocar un cambio de 5°C la variación en tensión para pH7 y pH9 es del orden de 2mV , en cambio para pH4 es de 5mV . Por tanto, tampoco es sencillo aplicar un factor corrector para compensar dicha variación pues no se trata de una dependencia lineal. De nuevo habría que distinguir entre medios ácidos y básicos para conocer mejor su comportamiento.

Punto de operación isotérmico Hasta el momento las pruebas experimentales han demostrado la influencia de la temperatura en la respuesta del sensor de tal modo que ésta no puede ser ignorada. La bibliografía consultada indica la existencia de un punto isotérmico, es decir, existe una corriente de polarización para la cual la influencia de la temperatura es menor o prácticamente nula. Si esta característica es cierta los inconvenientes encontrados en las pruebas anteriores pueden ignorarse. La solución para eliminar tal influencia es sencilla, polarizar el sensor con la corriente de polarización isotérmica. Por ello este apartado se dedica exclusivamente a estudiar cual es el punto de operación isotérmico o las condiciones de polarización adecuadas que hagan posible, en función de la aplicación a la que esté destinado el sensor, ignorar la dependencia

térmica. Por el contrario si no se encuentra la corriente de polarización será necesario establecer algún tipo de compensación para anular o minimizar la influencia térmica en la respuesta del sensor. Ese será el único modo de realizar medidas absolutas en continuo.

En la bibliografía pueden encontrarse distintas conclusiones, Whi-Hua [10] afirma que existe un punto de operación isotérmico esta misma afirmación es compartida por otros investigadores como es el caso de Chou [9], Valdés [12] o Baldi [13]. En cambio Bergveld [14] afirma que no se trata de un punto isotérmico como tal sino de un entorno alrededor del cual la influencia de la temperatura es mínima. En este apartado se va a tratar de determinar cual es la afirmación correcta e intentar explicar porqué la discrepancia entre ambas afirmaciones.

Desde el punto de vista teórico partimos de la ecuación 5.1 que rige el comportamiento del sensor en saturación.

$$I_{ds} = \frac{\mu C_{ox} W}{L} (V_{gs} - E_r + \phi - V_t')^2 \quad (5.1)$$

donde μ es la movilidad de los electrones en el canal del sensor, ϕ representa el potencial de la interfase dieléctrico-electrolito y $V_t = V_t' + E_r - \phi$. Por tanto la respuesta del sensor se corresponde con la siguiente expresión

$$V_{gs} = \left(\frac{I_{ds} L}{\mu C_{ox} W} \right)^{\frac{1}{2}} + E_r - \phi - V_t'$$

Para simplificar los cálculos puede considerarse la siguiente aproximación, $\mu \propto T^{-\frac{3}{2}}$, Tyagi [15]. De este modo la variación de la respuesta del sensor con la temperatura queda determinada por la ecuación 5.2

$$V_{gs} \propto \left(\frac{I_{ds} L}{C_{ox} W} \right)^{\frac{1}{2}} T^{\frac{3}{4}} + E_r - \phi + V_t' \quad (5.2)$$

y calculando su derivada respecto a la temperatura se obtiene la ecuación 5.3.

$$\frac{dV_{gs}}{dT} = \frac{dE_r}{dT} - \frac{d\phi}{dT} + \frac{V_t'}{dT} + \frac{3}{4} T^{-\frac{1}{4}} \left(\frac{I_{ds}}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.3)$$

Si además mantenemos el pH constante, caso en el que la variación del potencial de la interfase puede considerarse constante, la ecuación 5.4 indica cual es aproximadamente el coeficiente térmico de la respuesta del sensor.

5.4. Estudio de la dependencia térmica

$$\frac{dV_{gs}}{dT} = \frac{dV'_t}{dT} + \frac{3}{4}T^{-\frac{1}{4}} \left(\frac{I_{ds}}{\beta} \right)^{\frac{1}{2}} \quad (5.4)$$

Así pues analizando la ecuación 5.4 es correcto afirmar que la corriente de polarización influye en la respuesta del sensor. Pero llevar los resultados teóricos con total seguridad a la práctica con el fin de compensar la variación de la respuesta ofrecida por el sensor con exactitud es imposible. En los cálculos realizados se han asumido una serie de hipótesis o aproximaciones que no son totalmente ciertas (dependencia térmica de los electrones, las cargas en el dieléctrico se consideran inmóviles...) y por tanto pueden llevar a cometer errores importantes al interpretar su respuesta. Por otra parte dichas aproximaciones, en ocasiones, son inevitables para facilitar en gran medida el desarrollo analítico. Además, el desarrollo analítico presentado sólo es válido para el caso en que no existiesen derivas temporales ya que en tal caso podría suponerse V_{gs} constante pero no es cierto como se ha demostrado. Otro inconveniente importante es que el hipotético punto isotérmico va a cambiar con el pH del medio líquido puesto que el potencial en la interfase dieléctrico-electrólito depende del pH. Por ello si se quiere conseguir un instrumento de medida de pH con el sensor polarizado en el punto isotérmico no va a ser posible. Habría que hacer un estudio individual para cada sensor donde se tuviesen en cuenta los distintos pHs, corrientes de polarización y varias temperaturas. Es por eso que no se puede hablar de un punto isotérmico tal como se demuestra en los resultados experimentales obtenidos. Otra característica que no se ha considerado en los cálculos es el modo en que trabaja el sensor. En todos los artículos consultados se asume que el sensor trabaja en la zona de saturación pero esta condición de trabajo no tiene porque ser cierta en todas las aplicaciones.

En este trabajo las condiciones de polarización aplicadas al sensor hacían que éste trabajase en zona lineal por tanto hay otra variable a considerar si se quiere determinar el punto isotérmico ya que en función de la tensión de polarización aplicada al sensor el punto isotérmico se desplaza. Así pues, no se puede afirmar estrictamente que exista un punto isotérmico ya que éste puede variar en función del pH, de la tensión de polarización y de la corriente de polarización.

Las pruebas realizadas en el laboratorio, sometiendo el sensor a las mismas condiciones de trabajo, no han conseguido reproducir de manera exacta el comportamiento del sensor. En las pruebas experimentales se ha variado la corriente de polarización, manteniendo su tensión constante, y variando la temperatura de la solución. En cada caso los puntos de intersección de las curvas obtenidas eran distintos aunque la variación entre ellos era mínima. Este hecho apoya la afirmación de la existencia de un punto isotérmico quizá la presencia de las derivas temporales hace imposible que experimentalmente pueda conocerse y por tanto sea más correcto considerar

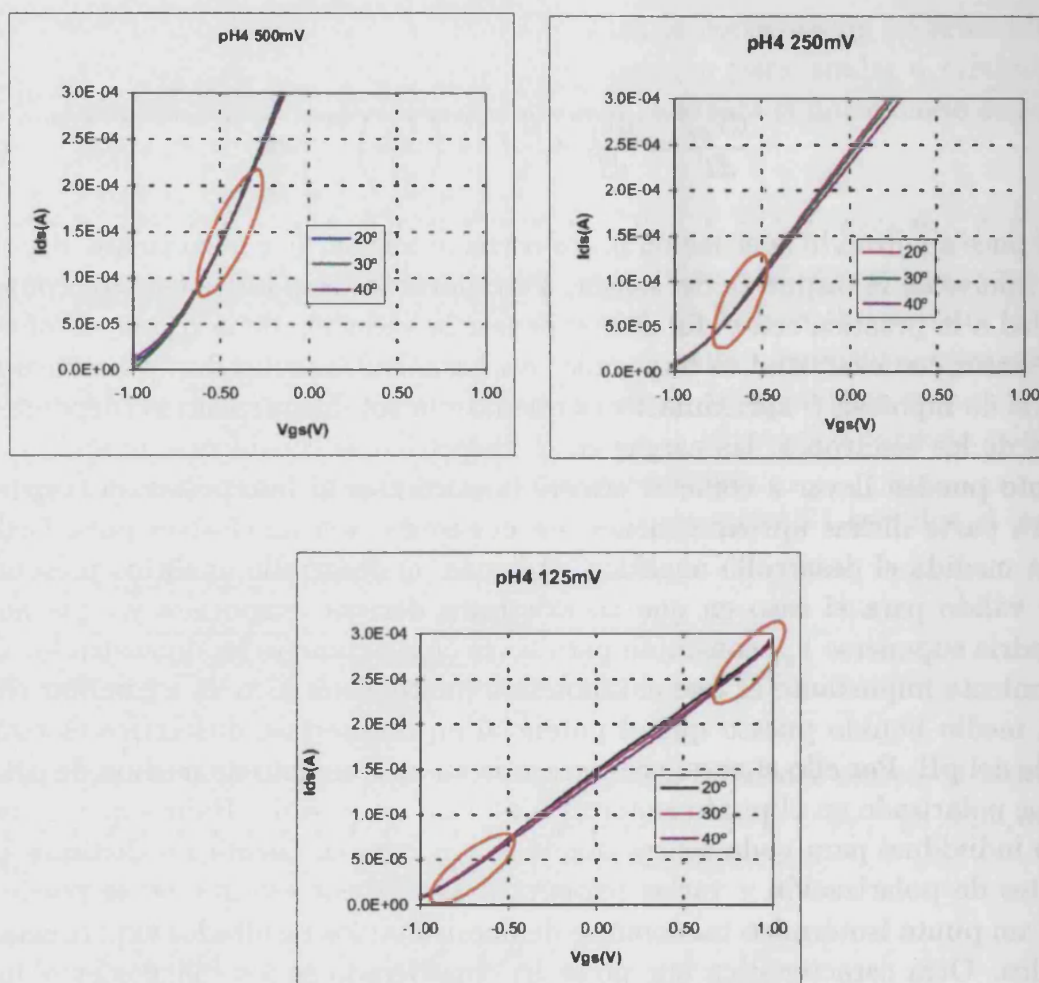


Figura 5.14: Curvas de transconductancia, sometiendo el sensor a distintas temperaturas y tensiones de polarización.

una zona isotérmica. Además, como muestran las gráficas 5.14 y 5.15, dicha zona isotérmica es distinta en función de la tensión de polarización.

Desde el punto de vista teórico sí existe el punto de polarización isotérmico pero hay que considerar que el sensor no puede considerarse como un sistema estable, prueba de ello son las derivas temporales. Las gráficas mostradas en las figuras 5.14 y 5.15 apoyan las conclusiones expuestas donde se observa cómo la tensión de polarización también afecta al punto o, para ser más exactos, a la zona de menor influencia térmica. De tal modo que a medida que aumenta la tensión de polarización lo que podría llamarse corriente isotérmica también aumenta.

En las gráficas de la figura 5.14 se observa como la respuesta proporcionada por el sensor varia con la temperatura. También hay que resaltar la propiedad de que una variación en la tensión de polarización provoca un desplazamiento de la respuesta,

5.4. Estudio de la dependencia térmica

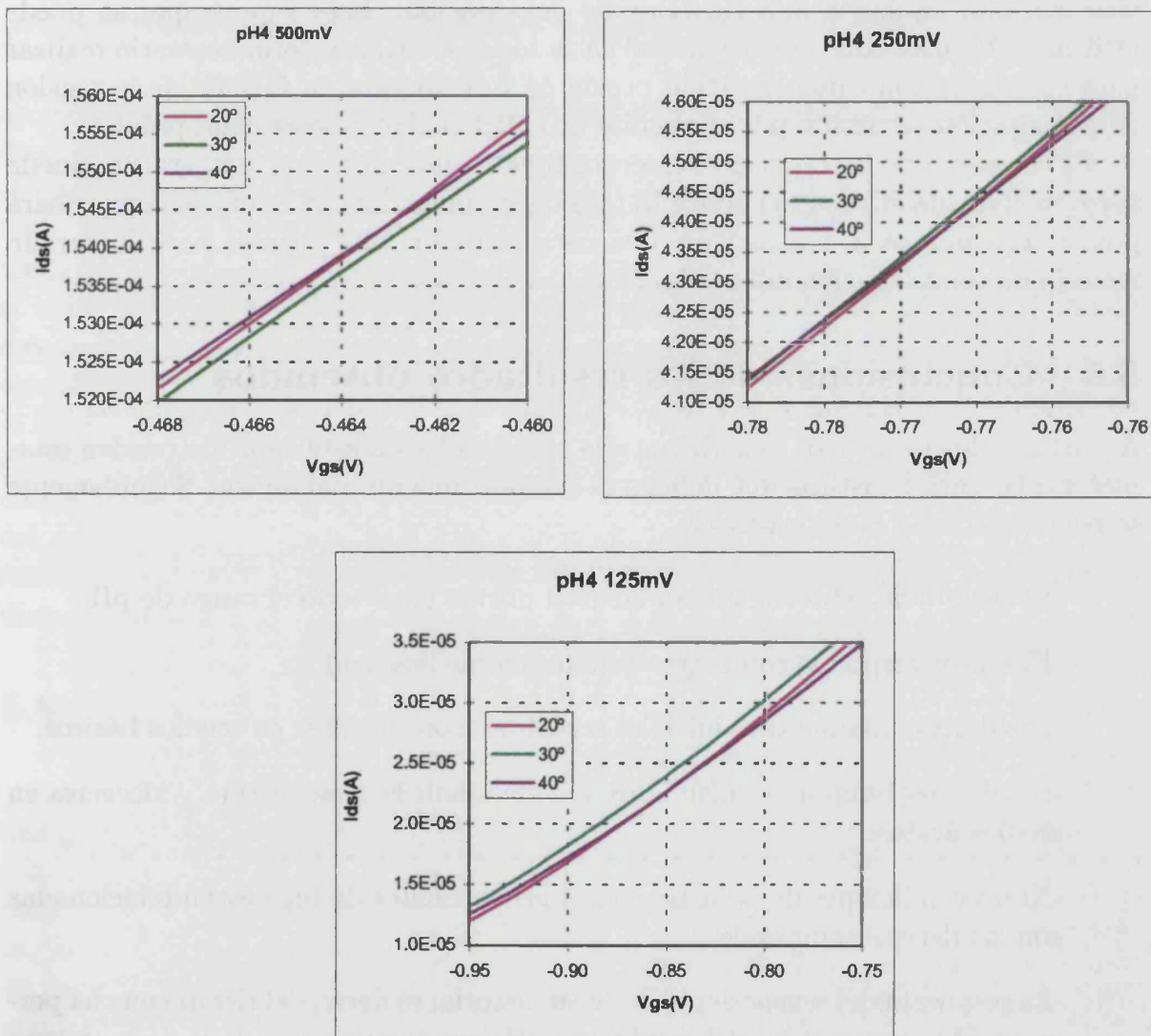


Figura 5.15: Zoom de la figura 5.14

V_{gs} , de modo que a medida que aumenta la tensión de polarización la respuesta del sensor disminuye aunque se mantenga constante la corriente de polarización y el pH. Las gráficas de la figura 5.15 permiten apreciar mejor la influencia de la temperatura. Se observa cómo a medida que se decreta la tensión de polarización las corrientes que definen la zona isotérmica también se decretan. Por tanto cuando se desee trabajar en dicha zona no puede ignorarse el valor de la tensión de polarización sino que ésta va ligada a la corriente de polarización. Esto supone que no puede utilizarse el sensor con total seguridad en la zona isotérmica, sería necesario realizar para cada isfet una caracterización previa de su respuesta en función de la tensión de polarización requerida por el circuito acondicionador y no es nada práctico.

El hecho de que la respuesta del sensor frente a un cambio de temperatura pueda verse modificada si se actúa sobre la tensión de polarización, como se comprobará posteriormente, va a constituir una característica fundamental para lograr un método de compensación adecuado.

5.5 Conclusiones de los resultados obtenidos

A partir de los resultados experimentales presentados en este capítulo pueden establecerse las características que definen el comportamiento del sensor. Seguidamente se resumen dichas características:

- El tiempo de establecimiento no es el mismo para todo el rango de pH.
- El sensor responde con mayor rapidez en medios ácidos.
- Las derivas temporales, iniciales o rápidas, son mayores en medios básicos.
- Las derivas temporales disminuyen al disminuir la temperatura y viceversa en medios ácidos.
- Ni las condiciones de polarización ni las corrientes de fuga están relacionadas con las derivas temporales.
- La respuesta del sensor depende de su historia, es decir, del tiempo que ha permanecido almacenado, del cambio de pH que se produzca, de la temperatura de la solución...
- La histéresis no debe considerarse como un inconveniente añadido. Depende directamente de las derivas temporales de tal modo que si éstas se eliminan o se decretan modificarán de igual modo la histéresis del sensor.
- La calibración del sensor requiere que la diferencia de temperatura entre las muestras de calibración y la solución a medir sea mínima, sobre todo en aplicaciones de precisión.

5.6. Diseño de un nuevo método de acondicionamiento del sensor

-No existe un punto de polarización isotérmico, en realidad debe hablarse de una zona de polarización (incluyendo tanto corriente como tensión de polarización) donde la influencia de la temperatura es mínima. Además esta zona isotérmica depende del pH de la solución.

-En la actualidad, debido a los inconvenientes asociados al sensor, no se realizan medidas absolutas, al menos con sensores de nitruro de silicio.

Uno de los objetivos del presente trabajo consiste en proponer un método de acondicionamiento que sea capaz de compensar todas aquellas desviaciones que produzcan una variación en su respuesta. Como se deduce de los resultados presentados, es necesario realizar multitud de pruebas sobre los sensores para poder caracterizarlos y plantear los factores correctores adecuados. Es necesario, si quieren realizarse medidas en continuo, eliminar el problema de la deriva y la dependencia térmica. En el caso de realizar medidas diferenciales la influencia de las dependencias estudiadas es mucho menor pero de todos modos deben considerarse si se quieren obtener medidas de precisión. Además de los factores estudiados también se debe estudiar la sensibilidad del sensor y la variación de ésta con la temperatura. Este estudio no puede abordarse a menos que se tengan controlados los problemas anteriores. Por ello el siguiente apartado está dedicado a encontrar el modo de acondicionar la señal del sensor para que las derivas temporales y la dependencia térmica, que son los factores de mayor influencia en la respuesta del sensor, se eliminen o al menos se disminuyan en la medida de lo posible.

5.6 Diseño de un nuevo método de acondicionamiento del sensor

Las pruebas experimentales realizadas han permitido establecer las bases del comportamiento de los sensores objeto de estudio y ya es posible proponer un método para acondicionar la respuesta del sensor que permita mantener estable su respuesta. Sólo cuando se haya aplicado el nuevo método de compensación sobre cada uno de los inconvenientes estudiados anteriormente (derivas temporales, histéresis y dependencia térmica) será posible plantear el estudio de la sensibilidad. Será entonces cuando resulte más sencillo distinguir entre la respuesta del sensor, debida a cambios de concentración de iones H^+ , y sus otras dependencias. Para empezar a estudiar la sensibilidad es necesario tener controladas las derivas temporales y de este modo poder atribuir el cambio producido en la respuesta del sensor ante un cambio de pH a la propia sensibilidad del sensor. Para ello, se requiere modificar algún parámetro que influya sobre la respuesta del sensor pero sin que afecte a su sensibilidad. Como se vio en el capítulo 1, el mejor modo de polarizar el sensor para no afectar a la sensibilidad y obtener una respuesta proporcional a la variación del pH es manteniendo la corriente de polarización constante. Las gráficas 5.16 y 5.17 muestran el

comportamiento típico de la respuesta del sensor sumergido en una solución de pH constante. En ellas se observa como su respuesta (V_{gs}) vaía al cambiar la corriente de polarización (I_{ds}) o la tensión de polarización (V_{ds}). Si se mantiene constante la tensión de polarización aplicada al sensor y se aumenta la corriente de polarización se provoca un aumento de tensión en la respuesta V_{gs} del sensor. Por el contrario, si es la corriente de polarización la que se mantiene constante, para disminuir la tensión de respuesta del sensor es necesario aumentar la tensión de polarización.

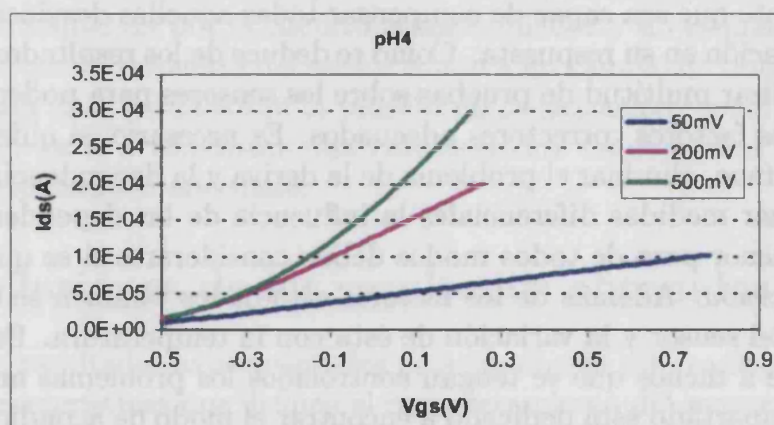


Figura 5.16: Variación de la curva de transconductancia cuando la tensión de polarización V_{ds} varía (50 mV, 200 mV y 500 mV) manteniendo el pH constante.

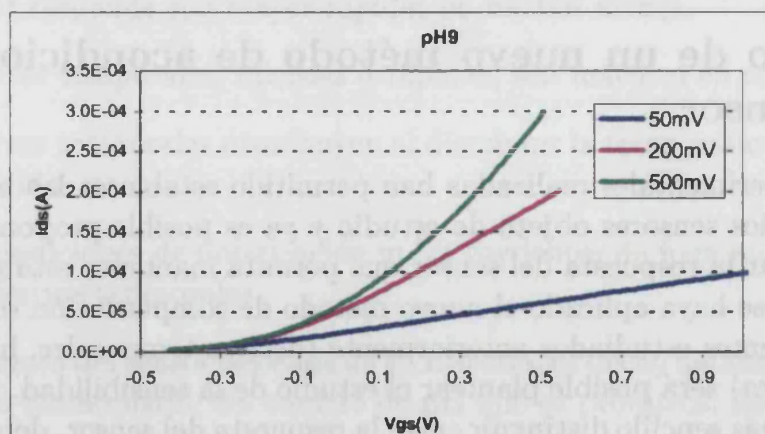


Figura 5.17: Variación de la curva de transconductancia cuando la tensión de polarización V_{ds} varía (50 mV, 200 mV y 500 mV) manteniendo el pH constante.

La ecuación que define el comportamiento del sensor en régimen lineal viene dada por la ecuación 5.5.

5.6. Diseño de un nuevo método de acondicionamiento del sensor

$$I_{ds} = \frac{\mu C_{ox} W}{L} \left[(V_{gs} - V_t) V_{ds} - \frac{V_{ds}^2}{2} \right] \quad (5.5)$$

y si la polarización del sensor se realiza a corriente constante la sensibilidad del sensor se caracteriza por tener una dependencia lineal con la variación del potencial de que se genera en la interfase electrólito-dieléctrico.

$$S = -\frac{\partial \psi_o}{\partial pH} \quad (5.6)$$

Por tanto, analizando la ecuación 5.5, puesto que la polarización correcta del sensor consiste en mantener constante la corriente de polarización, sólo es posible modificar la tensión de polarización (V_{ds}). Tanto V_{gs} como V_t son variables que no pueden modificarse desde el circuito. V_{gs} es la variable que contiene la información y V_t no es una variable accesible puesto que depende directamente del sensor, de la temperatura y del pH de la solución en que se encuentre sumergido el sensor. Si se analizan las gráficas presentadas en las figuras 5.16 y 5.17 se observa que la respuesta del sensor, además de depender del pH, puede modificarse si se cambia la tensión de polarización V_{ds} . Podemos aprovechar esta característica para mantener la respuesta del sensor estable, siempre dentro de un rango previamente establecido.

Considerando que el sensor trabaja en régimen lineal, su respuesta, V_{gs} , puede expresarse según la ecuación 5.7.

$$V_{gs} = \frac{L I_{ds}}{\mu C_{ox} W V_{ds}} + \frac{V_{ds}}{2} + V_t \quad (5.7)$$

La derivada de V_{gs} respecto a la temperatura, ecuación 5.8, indica qué parámetros afectan a la variación térmica de la respuesta del sensor.

$$\frac{dV_{gs}}{dT} = \frac{d}{dT} \left(\frac{I_{ds} L}{\mu C_{ox} W V_{ds}} - \frac{V_{ds}}{2} \right) + \frac{dV_t}{dT} \quad (5.8)$$

para que la variación de la respuesta del sensor con la temperatura sea nula debe satisfacerse la condición $\frac{dV_{gs}}{dT} = 0$ tal como indica la ecuación 5.9.

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{I_{ds} L}{\mu C_{ox} W V_{ds}} - \frac{V_{ds}}{2} \right) = -\frac{dV_t}{dT} = -\frac{d}{dT} (E_r + \phi - V_{bp}) \quad (5.9)$$

como

$$\frac{d\phi}{dT} = -2.303 \frac{R}{F} pH$$

la ecuación 5.9 puede expresarse como:

$$\frac{d}{dT} \left(\frac{I_{ds}L}{\mu C_{ox} W V_{ds}} - \frac{V_{ds}}{2} \right) = \frac{2.303 R_{pH}}{F} - \frac{dE_r}{dT} + \frac{dV_{bp}}{dT} \quad (5.10)$$

Tal como refleja la ecuación 5.10 en la respuesta térmica del sensor influye la variación de la tensión de bandas planas, la variación de la tensión del electrodo de referencia, el potencial de la interfase que a su vez depende del pH y las condiciones de polarización. De todos esos parámetros tan sólo es posible modificar externamente las condiciones de polarización. Tanto si se modifica la corriente como si se modifica la tensión, el coeficiente térmico variará con el pH lo cual significa que necesariamente existirán unas condiciones de polarización para cada pH. Por otra parte, éste no es el método más adecuado para polarizar el sensor pues como se vio en el capítulo 1 si se polariza el sensor con corriente variable la sensibilidad de éste se ve afectada por las resistencias de las difusiones (drenador y surtidor). Por tanto sólo es posible actuar sobre la tensión de polarización V_{ds} de tal modo que el circuito acondicionador sea capaz de detectar cualquier variación en la respuesta del sensor y cambiar la tensión de polarización V_{ds} adecuadamente para contrarrestar la variación producida en la respuesta del sensor, siempre que ésta no sea debida a cambios de pH por ser el parámetro que se quiere medir. El peor inconveniente, si se fijan adecuadamente las condiciones de polarización es que sólo se puede mantener la igualdad de la ecuación 5.10 mientras el pH de la solución se mantenga constante.

Por contra, determinar analíticamente el valor de dicha tensión o corriente no es el método más adecuado de llevar a cabo la compensación puesto que no se obtendría un valor exacto debido a las aproximaciones consideradas en el desarrollo analítico. Además se requeriría calcular las condiciones de polarización para cada uno de los sensores y para cada pH. Debe encontrarse un método de compensación que actuando sobre la tensión de polarización sea capaz de eliminar la dependencia térmica del sensor.

En cuanto a las variaciones en la respuesta del sensor provocadas por las derivas temporales no pueden demostrarse analíticamente. Aún así es posible eliminarlas o decrementarlas aplicando el mismo método de compensación propuesto anteriormente. Básicamente lo que se pretende es modificar la tensión de polarización V_{ds} aplicada al sensor para conseguir un incremento o un decremento de tensión en su respuesta V_{gs} y de este modo mantener la señal estable.

Supongamos que el sensor se polariza con $100 \mu A$ y $200 mV$, si debido a las derivas temporales la respuesta del sensor aumenta puede decrementarse de nuevo si se modifica la tensión de polarización, incrementándola. Esto es posible porque la respuesta del sensor (V_{gs}) para pH constante disminuye si la tensión de polarización (V_{ds}) aumenta, figura 5.16 y 5.17. Si por el contrario la respuesta del sensor disminuyese se actuaría de forma contraria, es decir, debería decrementarse la tensión de polarización para aumentar de nuevo la respuesta del sensor. Controlar la tensión

5.6. Diseño de un nuevo método de acondicionamiento del sensor

de polarización, aumentándola o disminuyéndola, dependiendo de la variación en la respuesta del sensor va a permitir mantener dicha respuesta dentro de un pequeño rango de variación previamente establecido.

A priori, este método parece adecuado para tener controlada la respuesta del sensor pero antes de ser aplicado debe comprobarse cómo puede afectar el cambio de las condiciones de polarización a la sensibilidad del sensor. Es decir, el rango de variación ha de ser tal que no modifique las características del comportamiento del sensor. Así pues se debe verificar si la sensibilidad se mantiene prácticamente constante aunque cambie la tensión de polarización tal como se plantea. La tabla 5.5 indica cómo varía la respuesta del sensor cuando varía la tensión de polarización (V_{ds}) aplicada al sensor. La tabla 5.6 muestra, de forma aproximada, la sensibilidad del sensor cuando se somete a distintas condiciones de polarización. Se considera que la sensibilidad medida es aproximada pues todavía no se ha establecido un protocolo de medida para conocer su valor. El comportamiento experimental verifica que la sensibilidad no depende de las condiciones de polarización tal como demuestra la ecuación 5.6.

V_{ds} (mV)	500	200	50
pH4	-0.145	-0.0882	0.757
pH7	0.0273	0.0855	0.923
pH9	0.131	0.194	1.029
	V_{gs} (mV)	V_{gs} (mV)	V_{gs} (mV)

Tabla 5.5: Variación de la respuesta del sensor frente a distintos pHs y distintas tensiones de polarización, $I_{ds} = 100 \mu A$.

Por tanto, el método de compensación que se plantea consiste en aumentar o disminuir la tensión de polarización en función de la variación observada en la respuesta del sensor. Es decir, si la respuesta del sensor se incrementa la tensión V_{ds} aumentará y viceversa.

De este modo, el método de compensación debe seguir la siguiente secuencia:

V_{ds} (mV)	I_{ds} (μA)	S(mV/pH)	r
500	100	55.37	0.9996
200	100	56.5	0.9998
50	100	54.4	0.9999

Tabla 5.6: Sensibilidad del sensor frente a distintas condiciones de polarización, V_{ds} .

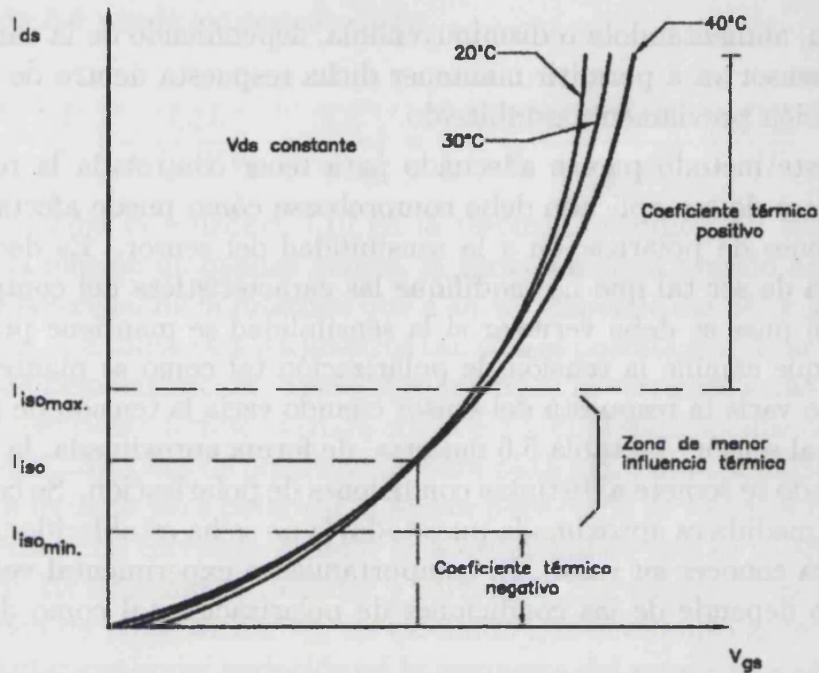


Figura 5.18: Dependencia térmica de la curva de transconductancia, variación del coeficiente de temperatura de V_{gs} , $TC(V_{gs})$.

si

$$V_{gs} \uparrow \Rightarrow V_{ds} \uparrow \Rightarrow V_{gs} \downarrow$$

si

$$V_{gs} \downarrow \Rightarrow V_{ds} \downarrow \Rightarrow V_{gs} \uparrow$$

Si se analizan de nuevo las gráficas 5.15 se comprueba que dependiendo de la corriente de polarización aplicada al sensor éste puede caracterizarse por tener un coeficiente térmico de V_{gs} positivo o negativo. Así pues, si se realizase la compensación por software con unas condiciones de polarización fijas sería necesario conocer si el sensor trabaja en la zona de coeficiente térmico positivo o negativo. Esto implica que habría que caracterizar cada uno de los sensores.

La gráfica 5.18 ilustra claramente cómo se comporta el sensor frente a cambios de temperatura, manteniendo V_{ds} y el pH constantes. Se pueden distinguir tres zonas, la zona donde el coeficiente térmico es negativo, la zona central donde la influencia térmica es menor (el sensor puede comportarse tanto con coeficiente térmico de V_{gs} positivo como negativo) y por último, se distingue la tercera zona donde el coeficiente

5.7. Implementación del método de compensación

térmico es positivo. Es decir, si la corriente de polarización es mayor que I_{isomax} el coeficiente térmico será positivo pero si por el contrario la corriente de polarización se encuentra por debajo de I_{isomin} debe considerarse un coeficiente térmico negativo. Esta característica obliga a conocer en cada caso, dependiendo de las condiciones de polarización, cual va a ser la zona isotérmica. Además, hay que conocer si esta zona de menor influencia térmica es la misma para todos los pHs puesto que a cada pH le corresponde unas condiciones de polarización determinadas para conseguir que la influencia térmica sea mínima.

Con el nuevo método de compensación propuesto no se requiere conocer dichos coeficientes térmicos, el propio circuito variará de manera adecuada las condiciones de polarización manteniendo siempre la igualdad presentada por la ecuación 5.10.

Este método ofrece claras ventajas, es posible olvidar los inconvenientes asociados a las derivas temporales así como la dependencia térmica, no se necesita conocer absolutamente nada del sensor tan sólo su sensibilidad que se obtendrá al calibrar el sensor al inicio de una aplicación y el tiempo de respuesta del mismo.

5.7 Implementación del método de compensación

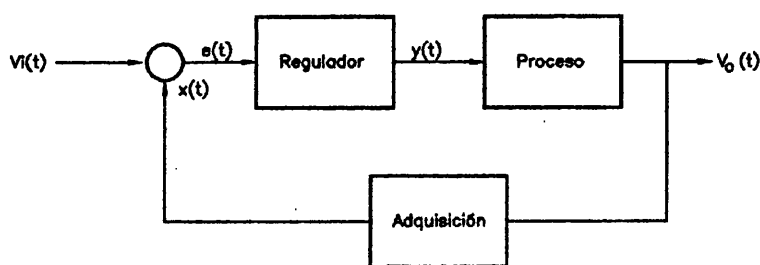


Figura 5.19: Esquema general de un sistema de control.

Para que el método de compensación propuesto sea fiable y garantice un error mínimo en la adquisición de la señal se han de conocer perfectamente; los recursos hardware de que se dispone, las tensiones máximas que va a soportar el sensor así como el circuito acondicionador que se va a utilizar. Independientemente de dichas características el esquema o método general de control es común en todos los casos, la figura 5.19 muestra el diagrama de bloques general de un sistema de control. En él, los dispositivos que le dan el carácter de sistema de control son el comparador y el regulador. El comparador es quien evalúa el error producido entre la señal que se quiere controlar ($V_i(t)$) y la señal de referencia ($X(t)$), la señal generada por éste se transmite al regulador cuya función es la de actuar sobre el proceso o dispositivo bajo prueba.

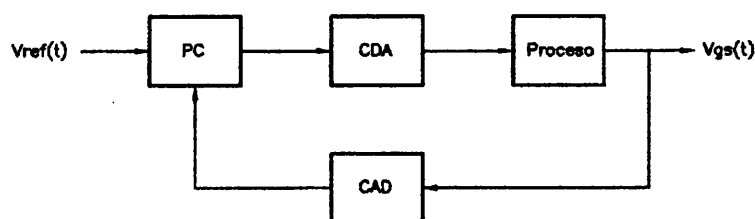


Figura 5.20: Esquema del sistema de control propuesto para estabilizar la respuesta del sensor.

5.7.1 Hardware

La figura 5.20 muestra el esquema del sistema de control que se plantea para mantener estable la respuesta del sensor. Los elementos que forman el sistema de control pueden agruparse en tres tipos: continuo (proceso), discreto(PC) e híbridos (Convertidores Digitales Analógicos (CDA) y Convertidores Analógicos Digitales (CAD)). Las señales de entrada y salida del ordenador sólo se consideran en determinados instantes de tiempo mientras que las señales a evaluar o controlar son continuas, es decir son función del tiempo. Por ello para enlazar ambos elementos es necesario disponer de los elementos híbridos. Debe realizarse la transformación de las señales continuas en discretas para que sean evaluadas por el ordenador, esto exige la utilización de CDA y CAD.

La utilización de un ordenador para realizar el control del sistema presenta ventajas e inconvenientes siendo mayores las ventajas. Estas ventajas son:

- El ordenador permite realizar funciones de control prácticamente sin limitación.
- Es muy cómodo realizar modificaciones sobre el programa de control.
- Las operaciones con un ordenador son más exactas que las realizadas con dispositivos analógicos. Además en los dispositivos analógicos deben tenerse en cuenta los errores por derivas, cambios de temperatura, saturaciones...
- Por último otra de las ventajas es que los ordenadores permiten realizar simultáneamente otro tipo de tareas como son el almacenamiento y análisis de los datos adquiridos.

Así pues el ordenador es el elemento más importante del sistema de control por ser quien se encarga de realizar el tratamiento de los datos además de supervisar y controlar el proceso de control. Sus tareas son: recoger la información, controlar los ordenes de adquisición y modificación de los parámetros necesarios para mantener la

5.7. Implementación del método de compensación

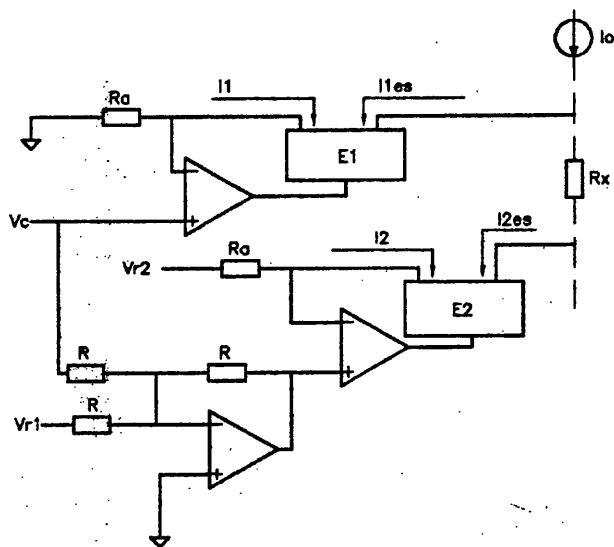


Figura 5.21: Circuito de control para modificar la tensión de polarización, V_{ds}

estabilidad del proceso de medida, representar gráficamente en la pantalla los datos adquiridos a la vez que almacena en ficheros todos los datos.

El principal motivo de elegir un control digital y no analógico ha sido la flexibilidad que ofrece para realizar cambios en las condiciones de control aplicadas, así como la comodidad de su mantenimiento puesto que es mucho más sencillo revisar un programa. No ocurre lo mismo con un circuito donde hay que revisar componentes, soldaduras,... No obstante también existe una desventaja importante y es que cualquier fallo en la programación puede llevar a un mal funcionamiento de la totalidad del sistema.

El circuito de caracterización, presentado en el capítulo 2, reúne las condiciones adecuadas para aplicar el método de compensación planteado en el apartado anterior. En dicho circuito se distinguen tres módulos bien diferenciados. De ellos uno constituye el bloque central mientras que los dos restantes corresponden a los bloques de control de corriente y tensión de polarización. El hecho de disponer de estos dos bloques ofrece una flexibilidad de gran utilidad puesto que son totalmente independientes al resto del circuito y se controlan por tensión. Ello hace posible que se actúe sobre V_{ds} sin modificar I_{ds} y viceversa.

El bloque que fija la tensión de polarización, mostrado en la figura 5.21, es suficiente para aplicar el nuevo método de compensación. La tensión de control V_c permite cambiar la tensión de polarización. La relación que se establece entre las tensiones de control y polarización viene dada por la ecuación 5.11.

$$V_{ds} = R_x(I_o + \frac{V_c}{R_a}) \quad (5.11)$$

Así pues, considerando que el objetivo del control es mantener la respuesta del sensor estable, las correspondientes tensiones deberían modificarse del siguiente modo: si se detecta un aumento en la tensión de respuesta (V_{gs}), inmediatamente debe incrementarse la tensión de polarización (V_{ds}) y para ello la tensión de control (V_c) debe aumentar. La modificación de la tensión de control debe realizarse lo más rápido posible con el fin de que en la respuesta del sensor apenas pueda notarse variación.

La tensión de control V_c es proporcionada por la tarjeta de adquisición y corresponde a la salida de un convertidor digital-analógico de 12 bits. Esto significa que la máxima precisión permitida, considerando que dicha salida está configurada para trabajar entre los niveles ± 10 V, es de 4.8 mV. Aunque esta señal controla la tensión de polarización es un control indirecto puesto que en realidad es la corriente $I_{2es} = I_o - I_{1es}$ quien provoca la caída de tensión en bornes de R_x . Dicha tensión se transmite al sensor mediante un amplificador operacional electrométrico trabajando como seguidor. Por tanto, en este bloque de control realmente la magnitud que necesita precisión es la corriente I_{2es} que es la que provoca la caída de tensión en bornes de la resistencia R_x . Por ello, la poca resolución que se tiene en la señal de control no es inconveniente porque las resistencias R1 y R2 pueden rediseñarse para obtener la exactitud que se necesite. Tal como se ha realizado el diseño, es posible obtener una resolución en la corriente I2 de 0.25 μA .

La configuración del circuito que implementa el bloque de control hace posible obtener alta precisión en la tensión de polarización aplicada al sensor. Por tanto, el inconveniente puede surgir en la etapa de adquisición ya que la variación en la tensión de polarización está directamente relacionada con la respuesta del sensor V_{gs} . Para que el proceso de control sea correcto es necesario que la adquisición de la respuesta del sensor se caracterice por tener una gran resolución. Para llevar a cabo tal adquisición se utiliza una de las entradas de la misma tarjeta de adquisición. Dicha entrada se caracteriza por formar parte de un CAD de 16 bits. Si el margen de entrada es ± 10 V significa que la resolución de nuestro instrumento de medida es de 0.3 mV. Esto implica que si la sensibilidad del sensor fuese 53 mV/pH se podrían distinguir cambios de pH de hasta 0.0056 upH. No obstante, éstos son valores teóricos que serían ciertos si el comportamiento del sensor fuese perfectamente conocido pero todavía no se ha abordado el estudio de la sensibilidad y no es posible asegurar que se va a cometer un error tan pequeño, además habría que considerar un pequeño margen de variación para distinguir entre cambios debidos a la deriva temporal, a la temperatura o a cambios del propio pH.

5.7. Implementación del método de compensación

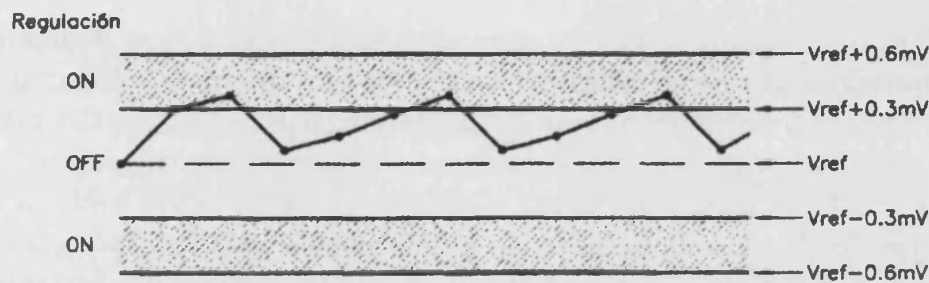


Figura 5.22: Rango de tensiones en los que se aplica el método de compensación.

5.7.2 Software

Como ya se ha comentado, incorporar el ordenador permite disponer de un sistema de control que ofrece numerosas ventajas pero también hay que considerar una serie de limitaciones que pueden llevar a errores importantes si no se tienen en cuenta. En el desarrollo de los programas de control hay que considerar la velocidad de muestreo de los convertidores, tanto analógico como digital, así como el error de cuantificación de los mismos. Debe tenerse en cuenta que al tomar muestras de una señal analógica necesariamente se va a perder información. Por eso para que se pierda la mínima información debe estudiarse cual es la relación de muestreo más adecuada. Ocurrirá lo mismo con el proceso de reconstrucción de la señal pero estos inconvenientes no van a ser de vital importancia en el caso que nos ocupa puesto que el sensor ofrece una respuesta donde los cambios debidos a las derivas temporales o a la temperatura van a ser lentos.

En primer lugar, en el proceso de muestreo (adquisición de la respuesta del sensor), se tomarán una serie de muestras de la señal analógica a controlar para tratar posteriormente la información y aplicar las señales de control adecuadas sobre el circuito. La limitación más importante va a ser el error de cuantificación, impuesto por las características del hardware, puesto que aunque se desarrolle un programa que exija mucha precisión puede que no sea útil si los recursos del hardware no permiten tal precisión.

Así pues, el objetivo es establecer un método de compensación que mantenga la respuesta del sensor estable y cuyo margen de error sea lo más pequeño posible. Dicho margen estará limitado, como se ha indicado anteriormente, por las características del hardware. El programa de control será el mismo independientemente de las características del hardware la única diferencia estará en los valores de tensión considerados, velocidad de muestreo, rango de regulación e intervalo de incertidumbre.

¿Cómo funciona el método de compensación?

En primer lugar se toma una primera adquisición a la que se denomina V_{ref} , ésta es la tensión a la que se referirán las nuevas adquisiciones. A partir de ella, previamente fijado un margen permitido de variación ($V_{referencia} \pm 0.3$ mV), cada 125 ms se adquiere la respuesta comprobando que se encuentra dentro de dicho rango. Si se mantiene dentro del rango la compensación no actúa sobre la señal de control del bloque de tensión, es decir V_{ds} se mantiene constante. En caso contrario la compensación actúa aumentando o disminuyendo la tensión de polarización para que la señal vuelva de nuevo a la posición inicial. Las distintas posibilidades a considerar son:

- si $V_{gs} \in [V_{ref} - 0.3, V_{ref} + 0.3]mV \Rightarrow V_{ds}$ se mantiene constante.
- si $V_{gs} \in]V_{ref} + 0.3, V_{ref} + 0.6]mV \Rightarrow V_{ds}$ regulación ON.
- si $V_{gs} \in [V_{ref} - 0.6, V_{ref} - 0.3]mV \Rightarrow V_{ds}$ regulación ON.
- si $V_{gs} > V_{ref} + 0.6mV$ ó $V_{gs} < V_{ref} - 0.6mV \Rightarrow$ Considera que se ha producido un cambio de pH, tomando la nueva tensión como referencia.

La figura 5.22 indica los rangos de tensión para los cuales la compensación funciona y el rango de tensión para el cual la respuesta del sensor se considera estable, no se aplica la compensación. La tarea que desempeña el software consiste en controlar la adquisición de la señal proporcionada por el sensor, mediante el control de la tarjeta de adquisición.

Existe una limitación importante directamente relacionada con el sensor. No se puede variar la tensión de polarización sin aplicar ningún tipo de limitación, es decir, de forma indefinida. Por ello, el programa siempre debe de mantener la tensión de polarización en el intervalo $[400, 600]mV$, siendo 500 mV la tensión de polarización inicial. Esta condición es necesaria para no romper el dieléctrico de puerta al superar su tensión de ruptura. Debido a la existencia de las derivas temporales siempre se llegará al límite de la tensión permitida puesto que éstas siempre están presentes. Esto implica que el programa de control debe tener en cuenta cuando se llega al límite de la tensión permitida y reestablecer de nuevo la condición inicial, es decir, volver a polarizar el sensor con 500 mV. El hecho de volver a la condición inicial hace que la respuesta del sensor varíe bruscamente su valor aproximadamente $\pm 2mV$. Esta variación es tomada por el programa de modo que se suma o resta de la respuesta real del sensor para ser almacenada y llevar a cabo medidas absolutas. Este salto de tensión podría considerarse como una desventaja, aunque no por ello debe desecharse la idea de aplicar el método de compensación, porque impide mantener la respuesta real del sensor estable. El sensor seguirá aumentando su respuesta pero a un ritmo mucho más lento que si no se aplicase ningún tipo de control. En la gráfica 5.23 se puede observar claramente cómo afecta a la respuesta del sensor la aplicación de este método de compensación.

5.7. Implementación del método de compensación

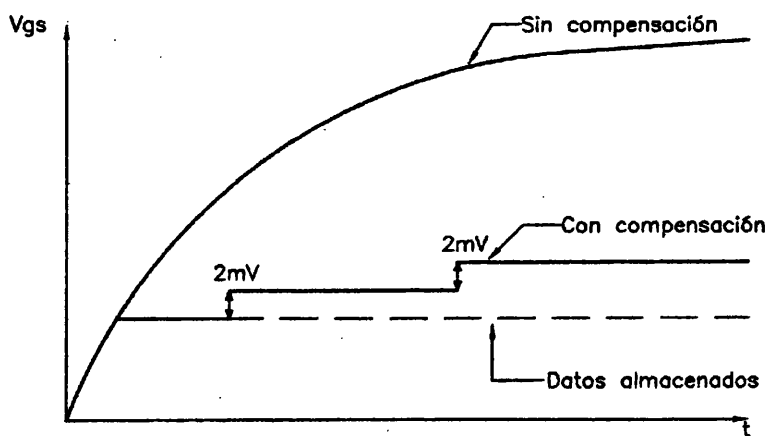


Figura 5.23: Comparación de la respuesta típica del sensor con y sin aplicación del método de compensación.

5.7.3 Limitaciones de la compensación

Resumiendo los pros y contra de la compensación puede concluirse que:

- Se plantea un nuevo método de compensación basado en el control de la tensión de polarización, V_{ds} .
- Se ha demostrado, teórica y experimentalmente, que este método no influye en la sensibilidad del sensor.
- La aplicación de este tipo de compensación hace posible que no se requiera un estudio previo del sensor respecto a la influencia de la temperatura. Tampoco importa cómo puedan variar las derivas temporales.
- El hardware puede plantear ciertas limitaciones en las medidas pero es posible mejorar la precisión, utilizando convertidores analógicos digitales de 24 bits. En este caso se logra mantener la respuesta del sensor con una desviación máxima de 0.3 mV utilizando un CAD de 16 bits.
- Existe una limitación importante y es la máxima tensión de polarización, ésta no puede evitarse ya que es impuesta por el propio sensor. Aún así, al aplicar la compensación se incrementa el tiempo necesario para saturar el circuito de medida cuando se quiere hacer un uso continuado del sensor.

-El software de control es la herramienta principal permitiendo realizar medidas absolutas, de lo contrario es totalmente imposible.

5.8 Aplicación de la compensación

Este apartado presenta los resultados obtenidos al aplicar el método de compensación propuesto, utilizando el nuevo circuito de caracterización. En ellos, se aprecia cómo se han eliminado todos los efectos no deseados. Se mantiene la respuesta del sensor dentro de un determinado margen de error, concretamente con una variación máxima de ± 0.3 mV respecto a la respuesta dada por el sensor, tomada como referencia.

Derivas temporales. La figura 5.24 muestra la respuesta del sensor cuando se aplica el método de compensación. La prueba a la que se sometió el sensor tuvo una duración de 2.2 h, durante las cuales permaneció sumergido en una solución de pH7 a temperatura ambiente, aproximadamente 26°C . Aunque se toma la respuesta del sensor cada 125 ms, para que la compensación sea efectiva, no todas las muestras se almacenan. Éstas se registran cada 0.5 s para obtener el seguimiento de la señal. En la gráfica se observa cómo la respuesta del sensor varía respecto a su tensión inicial V_{ref} pero el método de compensación evita que supere los límites preestablecidos manteniéndose en el intervalo $V_{ref} \pm 0.3$ mV.

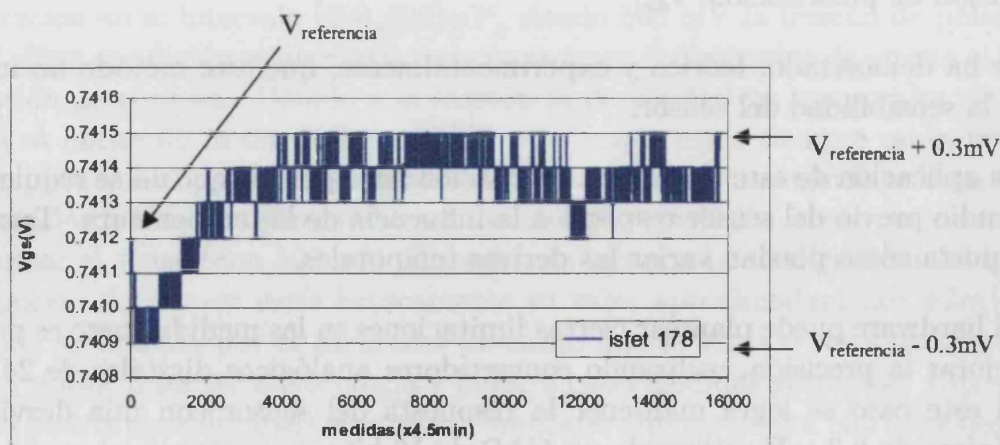


Figura 5.24: Respuesta del sensor 1500-11-178 durante 2.2 h aplicando el método de compensación.

Histéresis. Para realizar la prueba se ha seguido el protocolo C, explicado anteriormente.

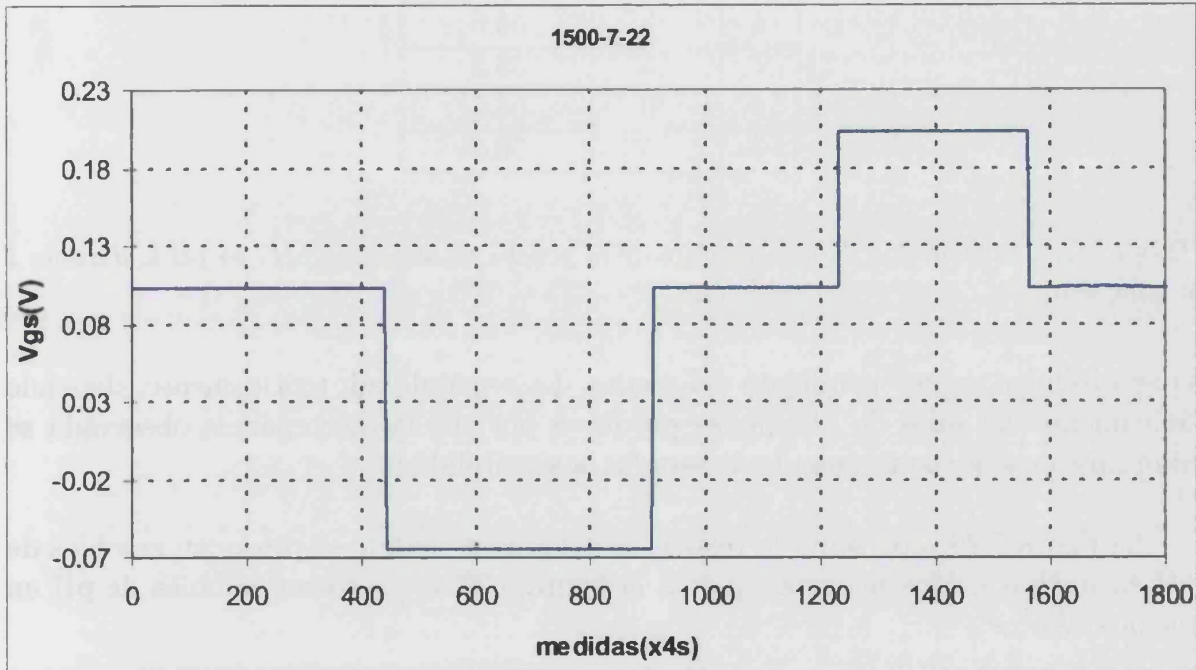


Figura 5.25: Respuesta del sensor 1500-7-22 sometido a la prueba de histéresis, pH7 → pH4 → pH7 → pH9 → pH7, aplicando el método de compensación.

La gráfica 5.25 ilustra los resultados experimentales obtenidos, en ella el sensor se ha sumergido en pH7, pH4, pH7, pH9 y pH7 consecutivamente, permaneciendo sumergido un mínimo de 20 min en cada solución.

La tabla 5.7 muestra los resultados de la prueba de histéresis, aplicando el método de compensación, considerando únicamente dos soluciones: pH4 y pH7. El sensor permanece sumergido en cada solución entre 20 y 30 min. La tabla indica la sensibilidad medida en cada uno de los saltos de pH. Durante la prueba no se ha considerado ningún tiempo de establecimiento, es decir, la adquisición de su respuesta tras el cambio de recipiente es inmediata. La prueba se ha realizado a una temperatura de 23.4°C.

Esta misma prueba se repitió para 12.3°C, 16°C y 25°C, en todas ellas la sensibilidad obtenida variaba entorno a 0.5mV/pH como ocurre en la tabla 5.7 además de decrementarse a medida que disminuía la temperatura.

Esta misma prueba se repitió para cuatro sensores, en todas se observó que la sensibilidad en medios básicos era menor que en medios ácidos. El comportamiento observado es contradictorio si se tienen en cuenta las expresiones teóricas donde

pH	t(min)	S(mV/pH)
7	20	
4	10	56.6
7	10	56.4
4	15	56.5
7	15	56.2
4	30	56.5
7	15	56.2

Tabla 5.7: Sensibilidad del sensor durante la prueba de histéresis pH7 ↔ pH4, durante 1 h y 55 min.

la sensibilidad es independiente del medio. La sensibilidad, teóricamente, depende únicamente del salto de pH que se produzca por ello la discrepancia observada se abordará más adelante cuando se estudie la sensibilidad.

La figura 5.26 representa la respuesta del sensor cuando se provocan cambios de pH en medios ácidos mientras que en la figura 5.27 se provocan cambios de pH en medios básicos.

De ser cierto tal comportamiento para llevar a cabo un buen acondicionamiento de la señal es necesario conocer cómo se comporta la sensibilidad del sensor en todo el rango de pH.

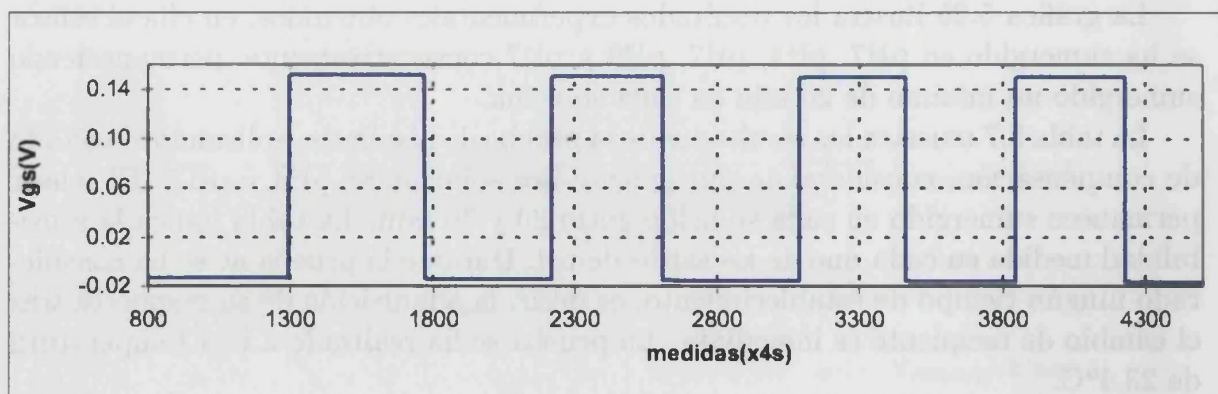


Figura 5.26: Prueba de histéresis (pH7 ↔ pH4) durante 5 h, sensibilidad experimental media 55.15 (mV/pH)

Temperatura. Por último, se comprobó la validez del método de compensación

5.8. Aplicación de la compensación

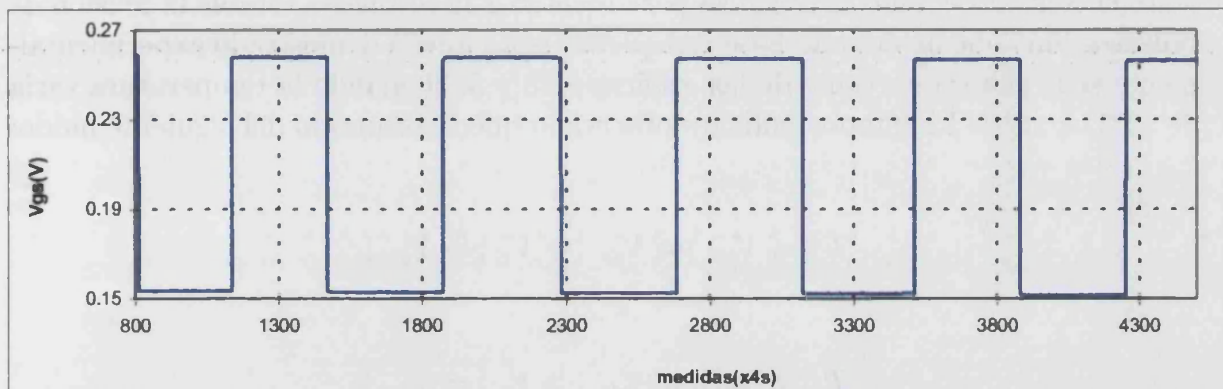


Figura 5.27: Prueba de histéresis ($pH7 \leftrightarrow pH9$) durante 5 horas. Sensibilidad experimental media 52.48 (mV/pH)

ante una variación de temperatura manteniendo el pH constante.

El protocolo seguido para realizar la prueba fue:

- 1º Se hidrataba el sensor en agua destilada durante 10 min.
- 2º Se polarizaba el sensor con 500 mV y 100 μ A.
- 3º Se iniciaba el siguiente ciclo de variación térmica: $16^{\circ}C \rightarrow 13^{\circ}C \rightarrow 26^{\circ}C \rightarrow 17^{\circ}C \rightarrow 26^{\circ}C$.

Las gráficas 5.28, 5.29 y 5.30 muestran la variación de la temperatura, la evolución temporal de la tensión de control (V_c) que determina la tensión de polarización (V_{ds}) y la evolución temporal de la señal proporcionada por el sensor durante la prueba.

Debido a las condiciones de polarización en las que trabaja el sensor, éste se caracteriza por tener un coeficiente de temperatura negativo en su tensión V_{gs} . Este comportamiento puede observarse claramente en los resultados experimentales obtenidos, figuras 5.28 y 5.29. Analizando el primer tramo, cuando la temperatura disminuye de $16^{\circ}C$ a $13^{\circ}C$ aproximadamente, se observa que un decremento en la temperatura produce un incremento en la respuesta del sensor V_{gs} . En consecuencia, el circuito de control debe actuar modificando la tensión de polarización para que la respuesta del sensor vuelva a su valor inicial. Por tanto, si la respuesta del sensor aumenta implica que la tensión de polarización también debe aumentar para contrarrestar tal efecto. De este modo la tensión de control debe aumentar tal como se observa en la gráfica 5.29. Ahora bien, si tenemos el caso contrario, es decir cuando la temperatura aumenta, el efecto que ésta provoca sobre la respuesta del sensor es

justo el contrario y en consecuencia para mantener la respuesta estable la tensión de polarización debe disminuir. Este comportamiento queda demostrado experimentalmente si se analiza el tramo de las gráficas 5.28 y 5.29 cuando la temperatura varía de 13°C a 26°C. El comportamiento observado queda resumido del siguiente modo:

si

$$T \downarrow \Rightarrow V_{gs} \uparrow \Rightarrow V_{ds} \uparrow \Rightarrow V_c \uparrow \Rightarrow V_{gs} \downarrow$$

si

$$T \uparrow \Rightarrow V_{gs} \downarrow \Rightarrow V_{ds} \downarrow \Rightarrow V_c \downarrow \Rightarrow V_{gs} \uparrow$$

El sensor se ha sometido a una variación máxima de 12°C esto, supone que en ausencia de la regulación se hubiese observado una variación en la respuesta del sensor (como se obtuvo en las pruebas iniciales de caracterización). En cambio la máxima variación de V_{gs} respecto a la tensión de referencia inicial se mantiene en ± 0.3 mV. En la gráfica 5.29 se observa cómo la evolución de V_c (tensión de control) depende exclusivamente de la variación de V_{gs} .

5.9 Discusión

Como ya se indicó, la temperatura influye en la tensión proporcionada por el electrodo de referencia, en el pH de la solución y en el propio sensor. No es tarea fácil plantear un modelo teórico y riguroso que tenga en cuenta todas esas variaciones y garantice su compensación con exactitud. A ello hay que añadir el problema de las derivas temporales que ya de por sí son difíciles de modelizar puesto que dependen del pH, de la temperatura, de la historia del sensor y por supuesto del propio sensor. Todo ello puede ser perfectamente eliminado con el método de compensación implementado como demuestran los resultados experimentales presentados. No importa a que se deba el cambio de tensión en la respuesta del sensor ya que automáticamente se compensará, sólo en el caso de que la variación observada supere un valor preestablecido ($V_{ref} \pm 0.6$ mV) será considerado como cambio de pH. Claro está que dicha condición va a influir en la exactitud de la medida estableciendo una serie de limitaciones. Por otra parte introduce importantes mejoras en el acondicionamiento de la señal. Dependiendo de la aplicación el sistema o equipo de medida puede reducirse notablemente.

Un aspecto a destacar en la aplicación de este método de compensación es la necesidad de polarizar el sensor con una tensión relativamente alta, aproximadamente 500 mV. Si la tensión de polarización es pequeña hace que cada variación de V_{ds} provoque un cambio demasiado grande en V_{gs} y por tanto no se obtenga un rango pequeño de variación y como consecuencia la regulación deja de ser efectiva.

5.9. Discusión

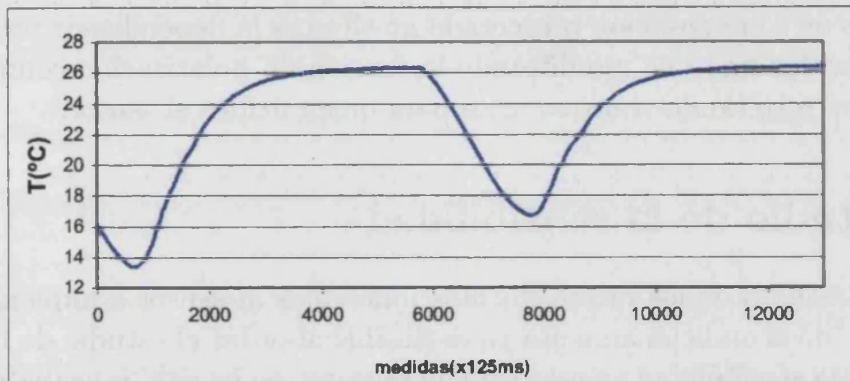


Figura 5.28: Variación de la temperatura, $\Delta T \approx 13^{\circ}\text{C}$, de la solución durante 30 min.

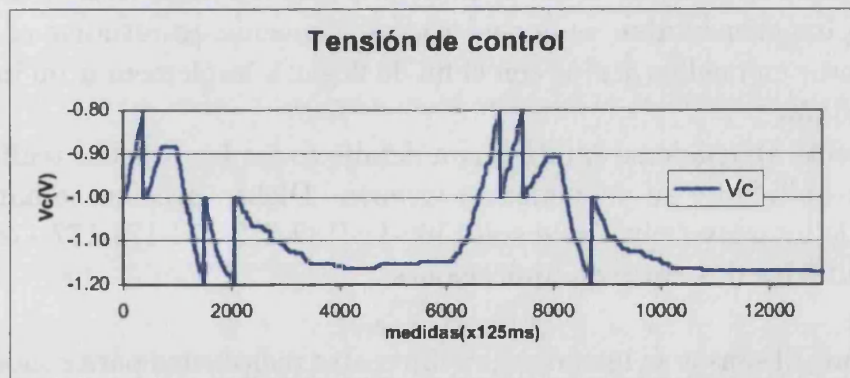


Figura 5.29: Variación de la tensión de control (V_c) durante 30 min.

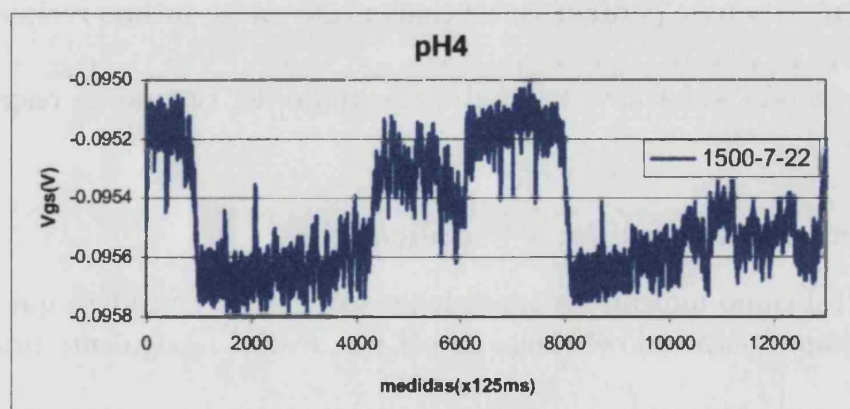


Figura 5.30: Respuesta del sensor compensada, durante 30 min, ante cambios de temperatura.

Los inconvenientes que impedían realizar medidas absolutas han sido eliminados, ahora lo importante es caracterizar la sensibilidad del sensor. Debe quedar claro que el método de compensación presentado no elimina la dependencia térmica ni las derivas temporales sino que modificando la tensión de polarización compensa tales inconvenientes, resultando transparentes para quien utilice el sensor.

5.10 Estudio de la sensibilidad

Finalizado el estudio de los inconvenientes inherentes al sensor e implementado un nuevo método de acondicionamiento ya es posible abordar el estudio de la sensibilidad. Conocer la sensibilidad en este tipo de sensores no ha sido inmediato, debido a la no linealidad de la respuesta de los sensores para todo el rango de pH. El objetivo que se planteó en un principio fue estudiar la sensibilidad del sensor para todo el rango de pH pero finalmente, como se mostrará más adelante cuando se presenten los resultados experimentales, se consideró más conveniente estudiar el comportamiento del sensor en medios ácidos con el fin de llegar a implementar un instrumento virtual de medida.

En el presente apartado se explican con detalle todas las pruebas realizadas para conocer la sensibilidad y su dependencia térmica. Dichas pruebas se han realizado con sensores de un nuevo run, éstos son 1500-11-[169-172-174-176-177-178-179-180]. Han sido estudiadas dos tipos de aplicaciones:

1ª Aplicación El sensor se introduce en diferentes recipientes para conocer el valor de pH de cada una de las soluciones, este sería el caso asociado a las medidas en campo.

2ª Aplicación El sensor permanece continuamente en un mismo recipiente.

Del mismo modo se ha llevado a cabo el estudio del tiempo de respuesta para ambos casos.

5.10.1 Método de medida, 1ª aplicación.

En principio, tal como indican las expresiones teóricas, se consideró que la sensibilidad era constante para todo el rango de pH y se realizó la siguiente prueba.

1er PROTOCOLO.

1º Se polariza el sensor, sin aplicar compensación, hasta que la deriva puede considerarse constante, aproximadamente 10-15 min.

5.10. Estudio de la sensibilidad

2º El sensor se sumerge alternativamente en recipientes que contienen soluciones de distinto pH (pH7 - pH4 - pH7 - pH9 - pH7 - pH4...). Cada vez que se realiza el cambio de recipiente el sensor se seca con papel. Tras introducirlo en un nuevo recipiente se considera un tiempo de respuesta de 2 s.

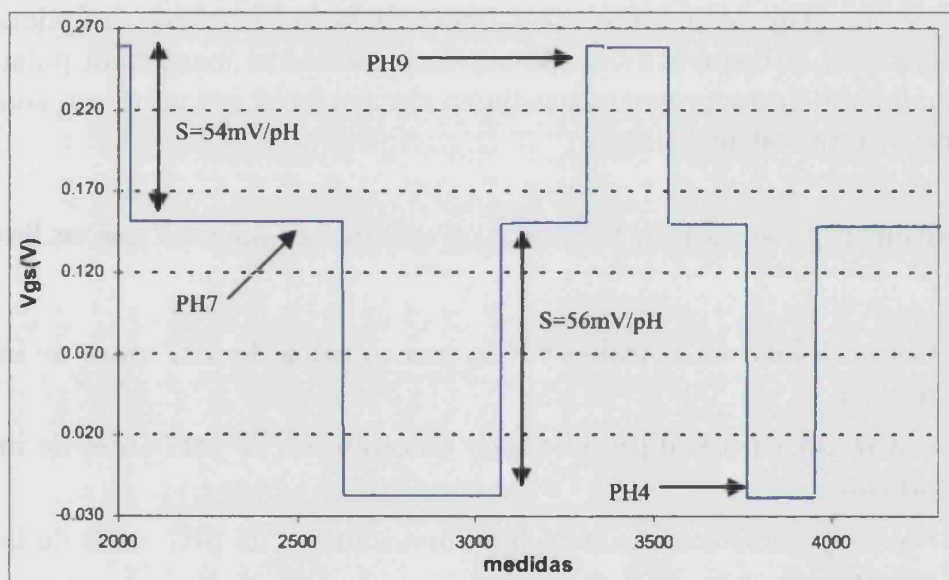


Figura 5.31: Respuesta compensada del sensor ante cambios de pH durante 1 h. La sensibilidad es mayor para medios ácidos.

Los resultados obtenidos, figura 5.31, demostraron que la suposición inicial de considerar un comportamiento lineal para todo el rango de pH era errónea. La sensibilidad era mayor si el cambio se producía de pH7 a pH4 que si se producía de pH7 a pH9, existiendo entre ambos una diferencia aproximada de $2 mV/pH$.

Es posible que el comportamiento observado sea debido a:

- La necesidad de establecer un mayor tiempo de establecimiento pues como se ha demostrado la respuesta ante medios básicos es más lenta.
- Quizá sea necesario someter el sensor a una especie de precalentamiento.
- O simplemente que no responda correctamente en medios básicos.

Para explicar la diferencia encontrada en la sensibilidad, distinguiendo claramente entre medios ácidos y básicos, se realizaron otras pruebas.

2º PROTOCOLO.

1º El sensor se sometía a un acondicionamiento previo, tras permanecer al menos 12 h en seco. La duración de cada prueba es de 2 h y 20 min, aproximadamente. Se aplicaron distintos tipos de acondicionamiento cuyos resultados se presentan resumidos en la tabla 5.8. Se consideró importante, previo al uso de los sensores, realizar distintos acondicionamientos. Durante su aplicación no se controlaba la respuesta del sensor, simplemente se mantenían polarizados. La finalidad de esta prueba consistía en demostrar si era necesario someter el sensor a un precalentamiento.

A continuación se indican los distintos acondicionamientos que se llevaron a cabo:

- Sensor polarizado durante 8 h en una solución de pH7 antes de iniciar la prueba.
- Sensor polarizado durante 4 h en una solución de pH7 antes de iniciar la prueba.
- Sensor polarizado durante 1 h en una solución de pH7 antes de iniciar la prueba.
- Sensor hidratado durante 16 h en una solución de pH7 antes de iniciar la prueba.

2º Se sometía a cambios de pH en medios ácidos (pH7-pH4-pH7-pH3-pH7...) provocando un total de 20 cambios de pH.

3º Se sometía a cambios de pH en medios ácidos (pH7-pH5-pH7-pH6-pH7...) provocando un total de 20 cambios de pH.

4º Se sometía a los siguientes cambios de pH (pH7-pH4-pH7-pH3-pH7-pH6-pH7-pH5-pH7...) provocando del mismo modo 20 cambios de pH.

5º El sensor permanecía en cada solución durante 3 min, transcurridos éstos se dejaba de polarizar, se extraía del recipiente y se secaba con papel, después se introducía en una nueva solución y se polarizaba de nuevo. El tiempo de respuesta considerado seguía siendo de 2 s.

Los resultados de las pruebas realizadas quedan resumidos en la tabla 5.8. En ella se aprecia que la máxima variación observada en las distintas sensibilidades medidas puede llevar a cometer un error de 12mV/pH. Este es el caso más desfavorable para el cual el sensor no se polariza previamente. Por tanto puede concluirse que la hidratación no es suficiente para considerar la estabilidad del sensor, se necesita que

5.10. Estudio de la sensibilidad

ISFET	$\Delta S_{max}(mV/pH)$	Acondicionamiento previo
177	3.64	8 h polarizado
178	5.78	
179	3.6	
180	3.57	
169	3.02	
180	2.2	4 h polarizado
169	6.7	1 h polarizado
178	12	16 h hidratado

Tabla 5.8: Variaciones máximas de la sensibilidad correspondientes a cinco sensores sometidos a distintos acondicionamientos.

éste se someta a una especie de precalentamiento antes de adquirir la señal, aún así se sigue cometiendo un error que en algunos casos puede ser inaceptable.

En todas las pruebas se obtuvo un comportamiento similar. Las características generales observadas fueron:

- Los sensores tenían distinta sensibilidad en función del cambio de pH que se provocaba.
- La sensibilidad también variaba con el salto de pH producido, figura 5.32, de tal modo que a mayor salto de pH mayor sensibilidad.
- Además para un mismo salto de pH la sensibilidad era distinta dependiendo del sentido del salto, si el salto se producía hacia un pH menor la sensibilidad era mayor que si el salto se producía en sentido contrario, figura 5.32.

Desde el punto de vista teórico, el comportamiento observado sigue siendo incoherente. El potencial que se genera en la interfase es directamente proporcional a la tensión de respuesta del sensor, V_{gs} , y a la concentración de iones H^+ . Por tanto, si el comportamiento observado fuese el correcto, este tipo de sensores serían muy complejos y su caracterización requeriría de muchísimo tiempo puesto que habría que considerar todos los posibles saltos de pH. Además habría que conocer su variación con la temperatura y por supuesto conocer si el tiempo de respuesta iba a ser el mismo para todos ellos. El hecho de que sea un sensor cuyo uso y desarrollo, a nivel comercial, vaya en aumento hace pensar que su comportamiento puede ser mejorado bien desde el punto de vista del propio sensor o bien el método de acondicionamiento.

Se plantean pues diversas posibilidades para explicar su funcionamiento:

- Que empeore el comportamiento del sensor a medida que se incrementa el pH de la solución.

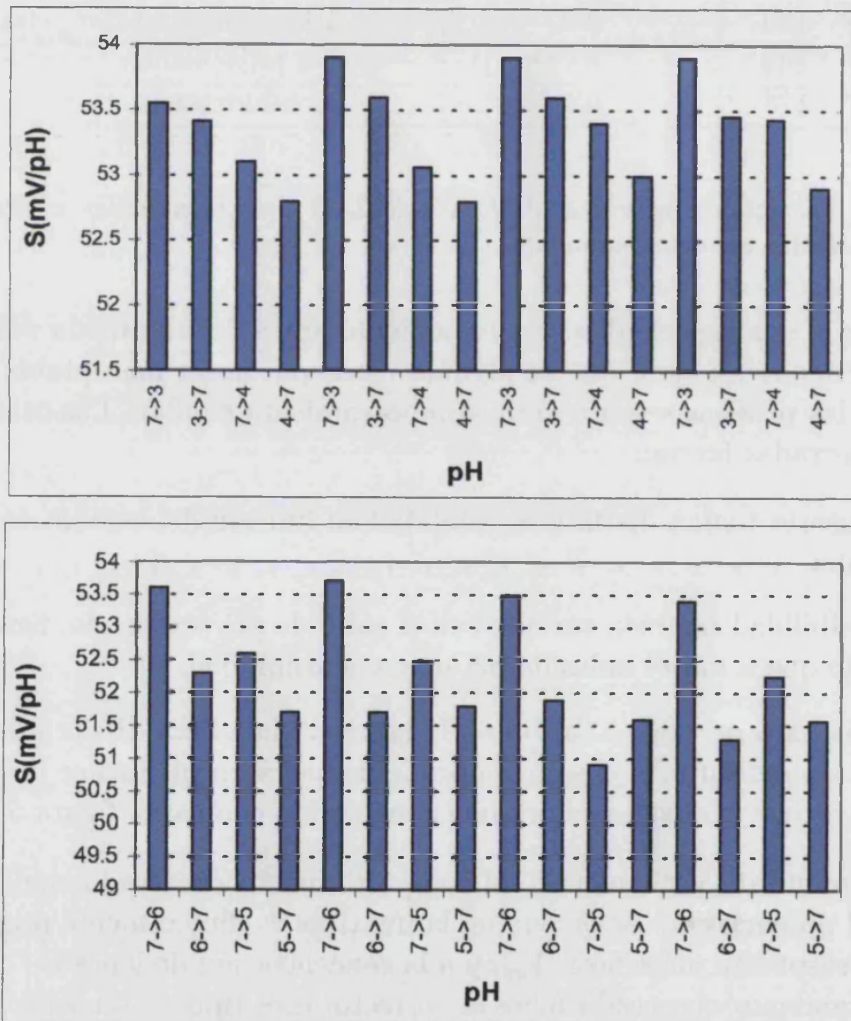


Figura 5.32: Sensibilidad del sensor 1500-11-180 sometido a cambios de pH en medios ácidos, pH7-pH3.

5.10. Estudio de la sensibilidad

- Que el tiempo de respuesta sea distinto cuando el salto se produce de un medio ácido a uno básico o viceversa.
- Que el propio método de medida sea incorrecto.
- Que el tiempo de respuesta considerado, 2 s, no sea suficiente.

Para encontrar el motivo de esta dispersión se realizaron otro tipo de pruebas.

3^{er} PROTOCOLO.

1º Se extraía el sensor del líquido y se secaba con papel.

2º Se mantenía aproximadamente 20 s en seco (sin polarizar).

3º Se introducía de nuevo en la misma solución. Este proceso se repetía en una misma solución un mínimo de 2 veces.

4º Se introducía el sensor en una nueva solución y se repetían los pasos anteriores.

Esta prueba se realizó para distintos pHs y su finalidad era comprobar el tiempo de respuesta así como el efecto que podía producir secar con papel el sensor. Durante la realización de esta prueba no se aplicó el método de compensación. En la figura 5.33 se observa el comportamiento de uno de los sensores sometido a dicha prueba. La misma prueba se realizó con varios sensores y distintos pHs (ácidos y básicos) en todos los casos se obtuvo un resultado similar. Tal como se observa en las gráficas, cada vez que se extrae el sensor del líquido, se produce una pequeña perturbación en la respuesta del sensor. Debe resaltarse que dicha perturbación no siempre es idéntica, es decir, puede afectar de distinto modo a la respuesta del sensor y por tanto influir directamente en la interpretación de su respuesta. Además, otra característica importante es que a medida que se incrementa el pH esta perturbación deja de ser repetitiva.

La figura 5.34 corresponde a la prueba de histéresis, sin aplicar la compensación, para pH ácidos. En ella se aprecian los picos que se producen, manteniendo el pH constante, cuando se extrae el sensor del líquido y se introduce de nuevo. Estos picos se producen en todos los casos y de modo totalmente repetitivo. Por tanto el hecho de extraer el sensor del líquido y secarlo con papel implica necesariamente la generación de una perturbación en la respuesta del sensor que obliga a aumentar el tiempo de respuesta aproximadamente a 30 s.

Esta prueba verifica que el método de medida requiere considerar 30 s, tras realizar un cambio de pH o provocar una perturbación, antes de adquirir nuevamente

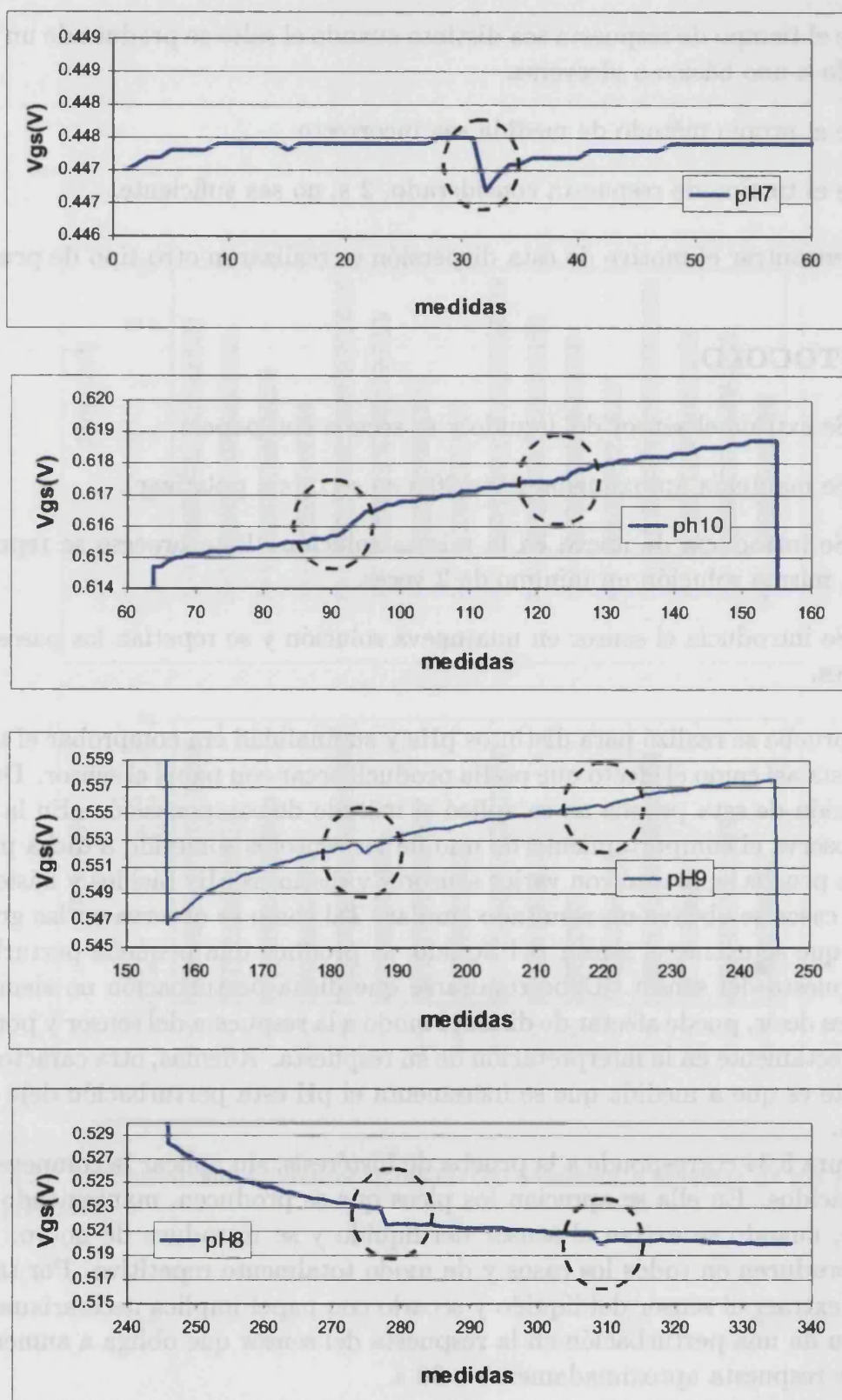


Figura 5.33: Perturbación generada en la extracción y secado con papel del sensor para diferentes valores de pH.

5.10. Estudio de la sensibilidad

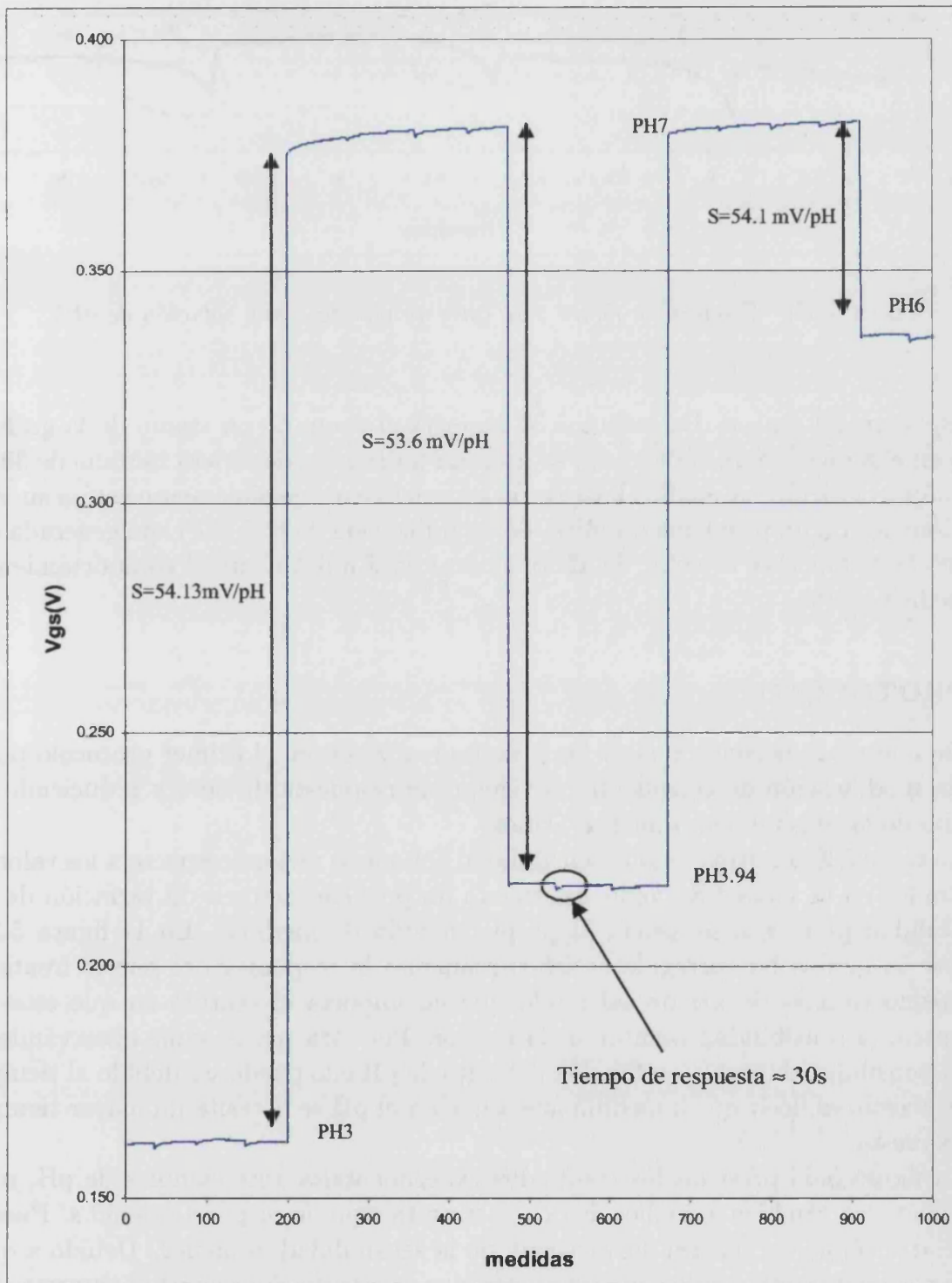


Figura 5.34: Respuesta del sensor ante cambios de pH y perturbaciones generadas por la extracción y secado en papel del sensor.

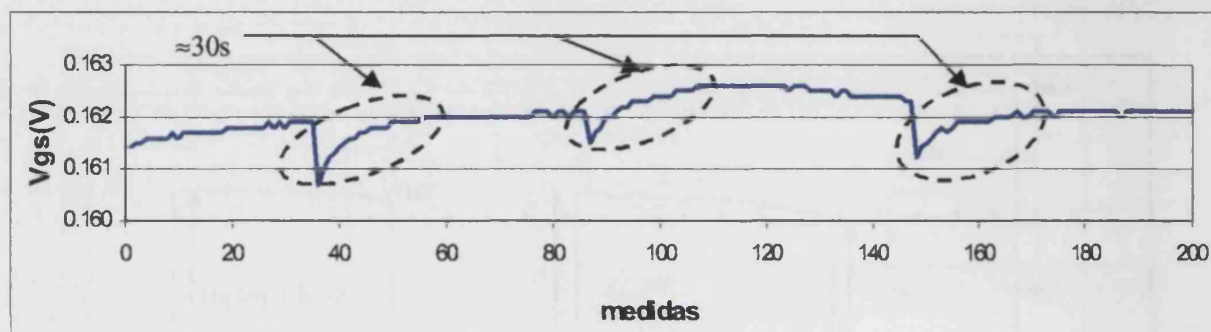


Figura 5.35: Zoom de la figura 5.34 correspondiente a una solución de pH3.

la respuesta del sensor. La gráfica 5.35 muestra el zoom de un tramo de la gráfica 5.34, en ella puede apreciarse cómo se necesita un tiempo de espera mínimo de 30 s. El comportamiento en medios básicos no es repetitivo y posiblemente esté a su vez relacionado con un problema químico, de estabilización de la doble capa generada en la interfase. Por ello, a partir de ahora se estudiará únicamente el comportamiento en medios ácidos.

4º PROTOCOLO.

De nuevo se vuelven a repetir las pruebas realizadas en el primer protocolo pero con la modificación de considerar un tiempo de respuesta de 30 s y reduciendo el estudio de la sensibilidad a medios ácidos.

La tabla 5.9 muestra cómo la sensibilidad del sensor mejora respecto a los valores mostrados en la tabla 5.8. Sigue existiendo un pequeño margen de variación de la sensibilidad pero éste se asocia al propio método de medida. En la figura 5.36 se aprecia que se ha corregido satisfactoriamente la respuesta del sensor frente a un mismo cambio de pH de tal modo que no importa el sentido en que éste se produzca, la sensibilidad siempre es la misma. Por otra parte, sigue observándose que la sensibilidad cambia en función del salto de pH ello puede ser debido al tiempo de respuesta, es decir que a medida que aumenta el pH se necesite un mayor tiempo de respuesta.

La figura 5.36 presenta los resultados experimentales ante cambios de pH, restringiendo los cambios a medios ácidos, con un tiempo de respuesta de 30 s. Puede apreciarse cómo, en general, la variación de la sensibilidad es menor. Debido a que el propio método de medida utilizado introduce perturbaciones en la respuesta del sensor, y ésta no siempre es repetible, no se va a profundizar más en este aspecto. Es decir, para el caso en que las medidas que quieran realizarse requieran sacar el sensor del líquido e introducirlo en un nuevo recipiente las condiciones para realizar las medidas pueden considerarse establecidas. Pero pueden darse otro tipo de

5.10. Estudio de la sensibilidad

ISFET	$\Delta S_{max}(mV/pH)$	Acondicionamiento previo
180	1.26	10 min polarizado
169	1.06	
177	0.6	
172	1.32	
174	0.53	

Tabla 5.9: Variaciones máximas de la sensibilidad para cinco sensores considerando un tiempo de respuesta de 30 s.

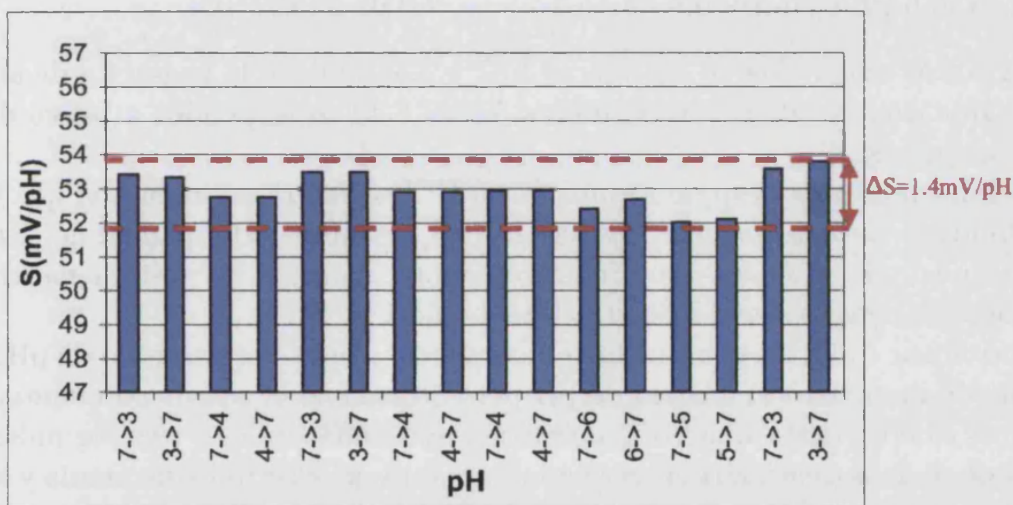


Figura 5.36: Sensibilidad del sensor considerando un tiempo de respuesta de 30 s.

aplicaciones en las que el sensor permanezca sumergido en el líquido y se produzcan cambios de pH de forma aleatoria, en ese caso será necesario conocer mejor el comportamiento del sensor al igual que el método de medida o aplicación para que el error en la lectura sea mínimo.

5.10.2 Método de medida, 2ª aplicación.

La segunda aplicación consiste en mantener el sensor sumergido en la solución e ir provocando cambios de pH de modo aleatorio. En este caso el primer objetivo es conocer el tiempo de respuesta del sensor puesto que la solución debe alcanzar la homogeneidad antes de adquirir la respuesta del sensor. El protocolo de medida seguido para realizar el estudio del tiempo de estabilización se indica a continuación.

1^{er} PROTOCOLO.

1º Se sumerge el electrodo de pH y el ISFET en una solución cuyo pH se encuentra comprendido entre [5, 7].

2º Se polariza el sensor con 500 mV y 100 μ A, sin aplicar el método de compensación, hasta observar que la respuesta del mismo es estable.

3º Se va añadiendo de manera aleatoria entre [200, 300] μ l de NaOH o HCl (0.01M). La mezcla alcanza la homogeneidad con ayuda del agitador magnético.

4º Cuando la respuesta, tanto del electrodo de pH como la del ISFET, alcanza la estabilidad se introduce de nuevo bien NaOH o bien HCl.

Las gráficas mostradas en las figuras 5.37 y 5.38 indican la respuesta de ambos sensores ante cambios de pH. Las gráficas 5.39 y 5.40 corresponden al zoom de las gráficas anteriores.

Generalmente, cada vez que se introducía HCl o NaOH, se intentaba que fuese del modo más repetitivo posible. No obstante al ser un método manual no siempre se producía del mismo modo. Para interpretar correctamente las gráficas mostradas debe conocerse cómo se cambiaba el pH del líquido.

Al introducir NaOH, generalmente en las proximidades del electrodo de pH, éste respondía de inmediato al cambio de pH pero en cambio el sensor no empezaba a detectar el cambio hasta que no transcurrieran aproximadamente tres segundos. A medida que se homogeneizaba la mezcla la respuesta del electrodo disminuía y la del isfet se incrementaba hasta que ambas se igualaban. Lo mismo ocurría en el caso de introducir HCl pero produciendo el efecto contrario, es decir, la respuesta de los sensores se decrementaba.

Analizando los resultados experimentales mostrados en las gráficas se concluye que la respuesta del sensor ante cambios de pH comprendidos entre [3, 5] es más rápida que la correspondiente a cambios entre [5, 7]. Así pues habrá que tener en cuenta el tiempo de respuesta dependiendo del rango de pH que se vaya a medir. Si las derivas temporales fuesen importantes sería necesario llevar a cabo un estudio exhaustivo para cada rango de pH. Habría que distinguir entre el tiempo de estabilización propio del sensor y la variación de su respuesta debida a las derivas temporales. En cambio en este caso se observa que las derivas temporales apenas se aprecian durante la prueba, son prácticamente insignificantes. Por ello, el tiempo de respuesta vendrá condicionado por el rango de pH a medir, es decir si la aplicación requiere medir en el intervalo [3, 4] podremos considerar una respuesta prácticamente inmediata pero si el intervalo es [3,7] el tiempo de respuesta puede ser incluso de un minuto, tal como indican las figuras 5.39 y 5.40.

A partir del estudio del tiempo de respuesta en esta segunda aplicación se concluye que:

5.10. Estudio de la sensibilidad

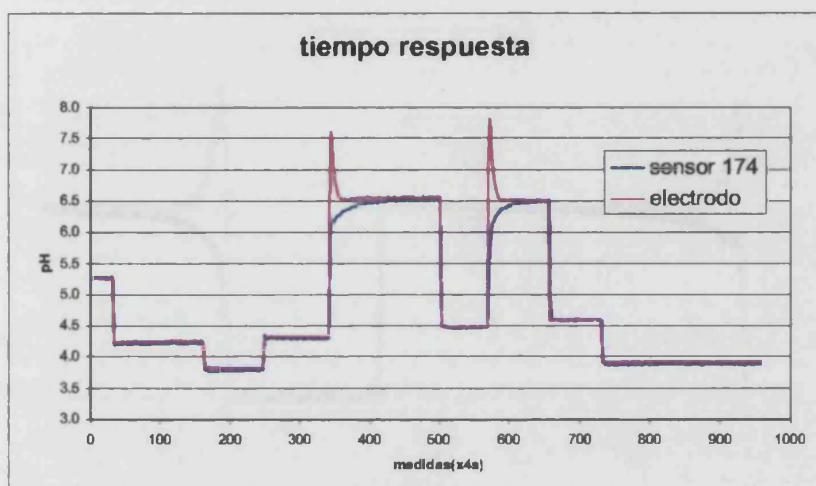


Figura 5.37: *Tiempo de respuesta frente a distintos pHs para el sensor 1500-11-174.*

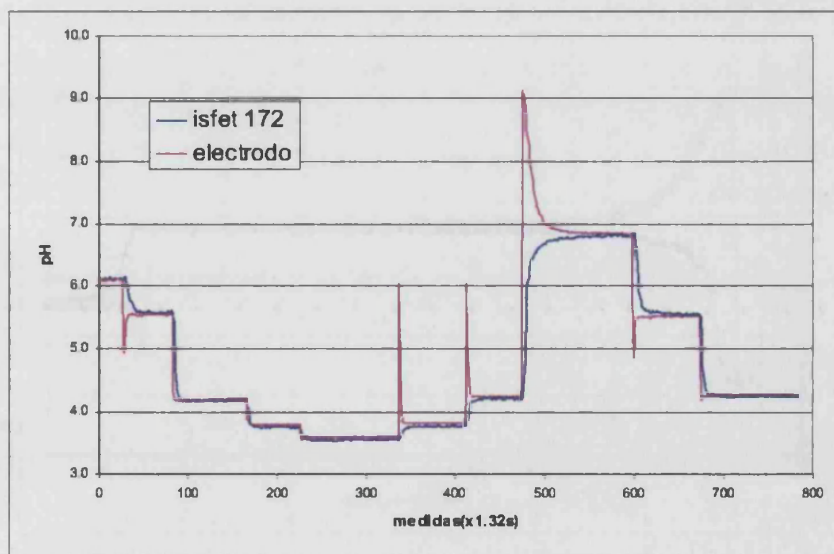


Figura 5.38: *Tiempo de respuesta frente a distintos pHs para el sensor 1500-11-172.*

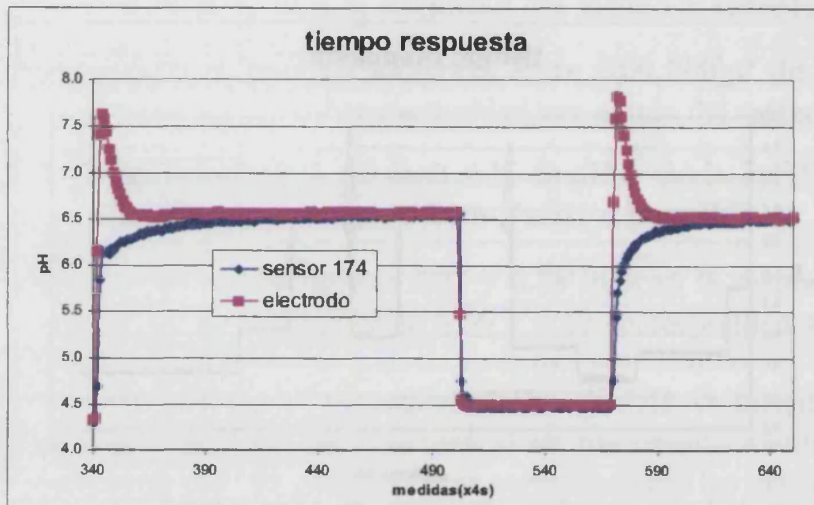


Figura 5.39: Zoom de la figura 5.37 centrado en el intervalo $PH \in [4, 8]$.

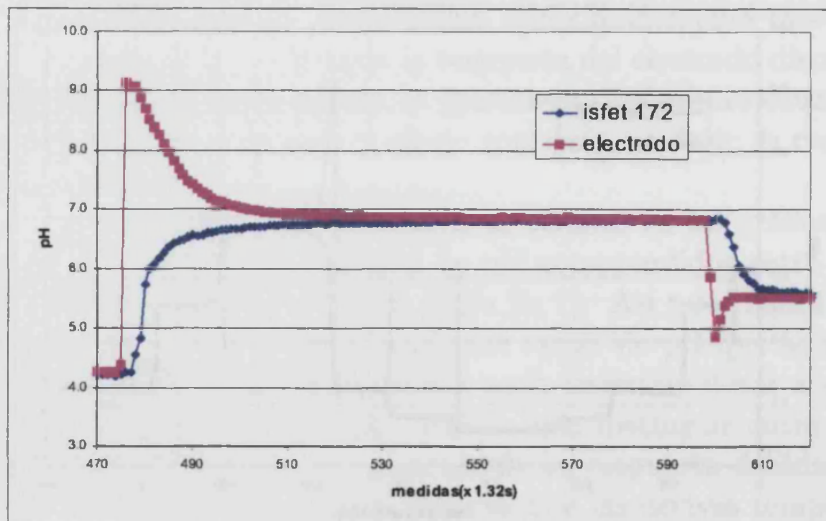


Figura 5.40: Zoom de la figura 5.38 centrado en el intervalo $PH \in [4, 10]$.

5.10. Estudio de la sensibilidad

-Para rangos de pH superiores a pH5 la respuesta del electrodo de pH es más rápida que la del ISFET, en cambio para pHs inferiores el tiempo de respuesta es prácticamente el mismo.

-El tiempo de respuesta en este caso puede ser muy diferente en función del rango de pH que se quiera medir y por supuesto de la exactitud requerida.

-Es importante conocer en qué tipo de aplicación se va a utilizar el sensor (método de medida, rango de pH, tiempo de respuesta...). No se puede generalizar su comportamiento. Hay que llegar a un compromiso entre la precisión requerida en la aplicación y el método de medida más adecuado.

5.10.3 Dependencia térmica de la sensibilidad

Se ha implementado un nuevo método de compensación que permite ignorar las derivas temporales así como las dependencias térmicas asociadas a las mismas. No obstante, no es posible hacer lo mismo con la dependencia térmica de la sensibilidad, ésta depende exclusivamente de las características del sensor y no puede modificarse. Se puede realizar el desarrollo analítico en el que se conozca la dependencia térmica de la sensibilidad pero al igual que en otros casos se obtendrá un resultado orientativo. Para establecer la compensación térmica de la sensibilidad es estrictamente necesario llevar a cabo un estudio previo de los sensores.

Para ser estrictos en las pruebas que se presentan a continuación debería considerarse la variación del pH con la temperatura ya que ésta va a influir en el potencial de interfase electrolito-dieléctrico. Pero como se indicó en el capítulo 1 esta influencia es tan pequeña que puede despreciarse sin cometer un error apreciable.

Dependiendo de la aplicación, el resultado de un estudio térmico puede llevar a distintas conclusiones. Aunque la sensibilidad del sensor debe ofrecer una dependencia térmica constante, bajo cualquier circunstancia, pueden influir otros factores que impidan caracterizar el sensor con rigurosidad. La aplicación a la que se va a destinar el sensor puede ser uno de esos factores. El estudio térmico que se presenta en este apartado se restringe a las dos aplicaciones propuestas desde un principio.

1^{er} PROTOCOLO.

1^o El sensor se polariza durante 10-15 min en una solución de pH7 hasta observar que la deriva temporal es muy pequeña.

2^o Se sumerge el sensor alternativamente en soluciones de pH4 y pH7, provocando un total de 20 cambios en cada prueba. El sensor permanece sumergido durante 2 min en cada una de las soluciones (30 s sin aplicar el método de

compensación, equivale al tiempo de respuesta, y 1.5 min aplicando el método de compensación).

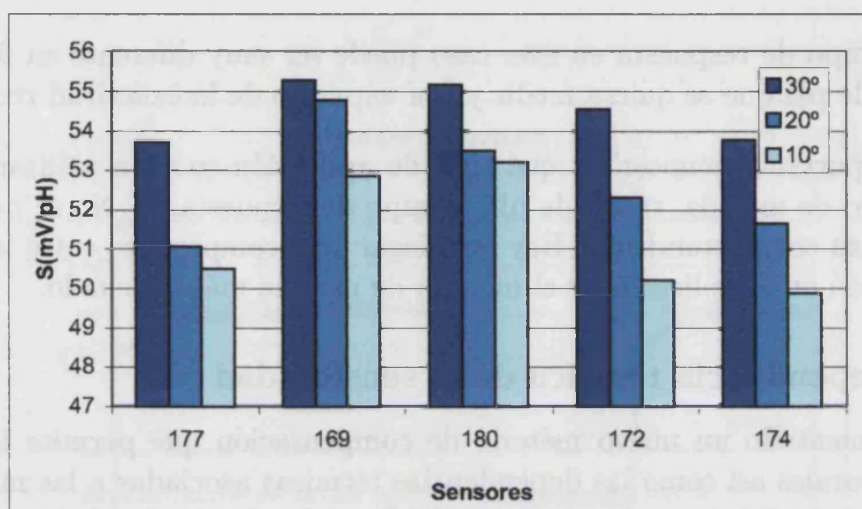


Figura 5.41: Sensibilidad de 5 sensores para distintas temperaturas (10°C, 20°C, 30°C), valores medios.

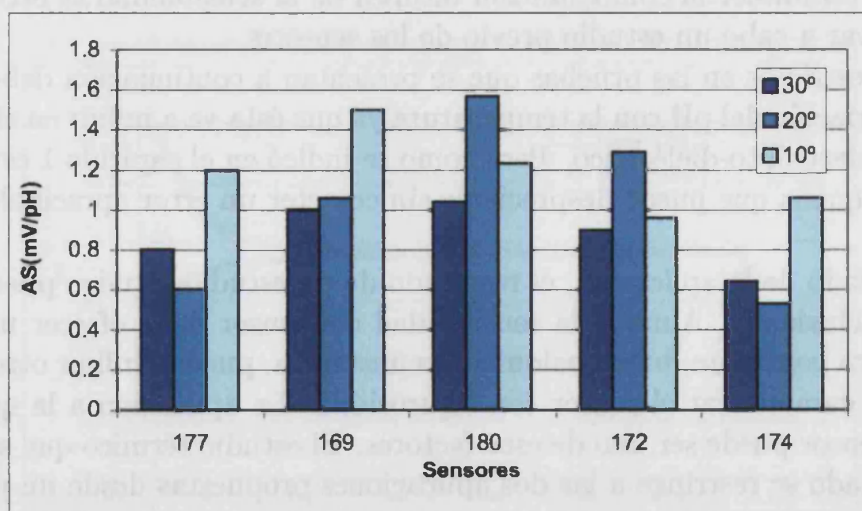


Figura 5.42: ΔS_{max} de 5 sensores para distintas temperaturas (10°C, 20°C, 30°C).

Este protocolo se ha repetido a tres temperaturas (10°C, 20°C y 30°C) con cinco sensores. Los resultados experimentales se muestran en las gráficas de las figuras 5.41 y 5.42.

Desde el punto de vista teórico para un sensor con respuesta nernstiana, el coeficiente térmico de la sensibilidad es aproximadamente $0.2 \text{ mV}/^{\circ}\text{CpH}$ lo que significa

5.10. Estudio de la sensibilidad

que para una variación de 20 °C debería apreciarse en la sensibilidad una variación de 4 mV. Desde el punto de vista experimental los coeficientes térmicos de la sensibilidad están comprendidos en el intervalo $[0.1, 0.194]mV/pH^{\circ}C$, muy próximos al valor teórico.

Los resultados obtenidos no son iguales para todos los isfets y no permiten establecer los parámetros o factores correctores capaces de predecir el comportamiento de los sensores. No puede establecerse una relación lineal ni idéntica para todos los sensores. La única conclusión que se puede extraer es que en todos ellos se aprecia una tendencia general a aumentar la sensibilidad con la temperatura. Es posible que una de las causas que justifiquen la divergencia encontrada sea el método de medida utilizado que, como se ha demostrado, perturba la respuesta del sensor.

Otra posible aplicación es la medida de pH en un recipiente o en un medio en el cual se mantenga el sensor permanentemente polarizado, ésta podría identificarse con la medida en continuo del pH por ejemplo en un río o en una línea industrial. El protocolo seguido para realizar esta prueba es el siguiente:

2º PROTOCOLO.

1º El sensor se sumerge en agua destilada y se polariza con 500 mV y 100 μA . Permanece polarizado, sin aplicar la compensación, hasta alcanzar la estabilidad.

2º Se añade alternativamente HCl o NaOH, de un modo totalmente aleatorio, siempre manteniendo la concentración de la solución por debajo de pH7. Cada vez que se provoca un cambio de pH, durante 30 s, deja de aplicarse la compensación.

3º Se programa el baño termoestático a 10°C. Para asegurar que el sensor alcanza dicha temperatura se mantiene polarizado durante 30 min antes de provocar los cambios de pH.

4º Se producen 10 cambios aleatorios de pH. Cada vez que se produce el cambio de pH se mantiene el sensor aproximadamente 3 min en la nueva concentración.

5º Se programa el baño termoestático a 20°C y de nuevo se mantiene el sensor polarizado unos 30 min con las condiciones de trabajo constantes.

6º Se producen 10 cambios aleatorios de pH. Cada vez que se produce el cambio de pH se mantiene el sensor aproximadamente 3 min en la nueva concentración.

7º Se programa el baño termoestático hasta alcanzar los 30°C y de nuevo se mantiene el sensor polarizado unos 30 min.

8° Se producen 10 cambios aleatorios de pH. Cada vez que se produce el cambio de pH se mantiene el sensor aproximadamente 3 min en la nueva concentración.

ISFET	T(°C)	S(mV/pH)	m(mV/pH°C)	r
172	11.66	53.78		
	20.78	55.24	0.1543	0.9997
	29.17	56.48		
174	12.02	51.15		
	20.77	53.44	0.2733	0.9997
	29.99	56.06		
178	12.48	50.64		
	21.09	52.66	0.2295	0.9999
	30.17	54.7		
170	11.35	48.38		
	18.88	50.15	0.2446	0.9999
	30.07	52.95		

Tabla 5.10: Coeficientes térmicos de la sensibilidad para cuatro sensores.

La tabla 6.4 muestra los resultados obtenidos, se han tomado valores medios de todas las medidas adquiridas, al igual que en el caso anterior. En esta segunda aplicación el coeficiente térmico de la sensibilidad se aproxima más a su valor teórico, observándose una desviación máxima de $0.046 \text{ mV/pH}^\circ\text{C}$, está comprendido en el intervalo $[0.154, 0.244] \text{ mV/pH}^\circ\text{C}$. Tal reducción se atribuye al tipo de aplicación, ahora los resultados obtenidos son mucho más estables y repetitivos puesto que el sensor no sufre ningún tipo de perturbación externa. Estos resultados vuelven a poner de manifiesto que la caracterización y posterior acondicionamiento de la respuesta del sensor está directamente relacionada con el tipo de aplicación a la que se destine.

5.10.4 Discusión

Como han demostrado los datos experimentales, resultado del estudio de la sensibilidad, va a ser muy importante conocer en qué condiciones se van a realizar las medidas. Además, el tiempo de establecimiento debe estar perfectamente determinado dentro del rango de pH a medir. Los pasos a seguir para utilizar correctamente cualquier sensor podrían resumirse en:

-En primer lugar determinar el tipo de aplicación (medidas en campo, medidas en continuo, sistema FIA...)

5.10. Estudio de la sensibilidad

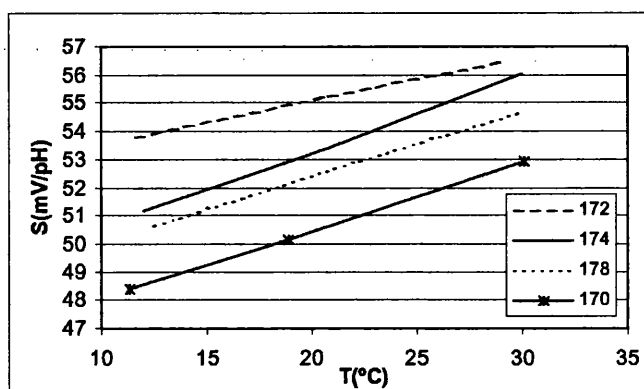


Figura 5.43: Dependencia térmica de la sensibilidad.

-Fijar el rango de pH a medir así como las condiciones térmicas a las que se someterá el sensor.

-Realizar un estudio detallado del comportamiento del sensor ante las condiciones preestablecidas (sensibilidad, dependencia térmica y tiempo de respuesta).

Aunque todos los sensores se caracterizan por tener un comportamiento similar, la experiencia adquirida durante el estudio de los mismos pone claramente de manifiesto que los resultados obtenidos en determinadas pruebas no pueden generalizarse. Así mismo estos sensores han demostrado tener un comportamiento, hasta el momento, muy condicionado por las condiciones del entorno y por tanto establecer un modelo de comportamiento o sentar las bases de su funcionamiento no es tarea fácil. Además, si se amplía el rango de pH a medir repercute directamente en el método de medida. Los inconvenientes a considerar (derivadas temporales, tiempo de establecimiento...) se incrementan afectando directamente al error que se comete en la medida. Debe llegarse a un compromiso entre la exactitud requerida y su aplicación.

¿Porqué es importante el tiempo de respuesta?

Los resultados obtenidos en las distintas pruebas realizadas permiten afirmar que la respuesta del sensor en medios básicos es más lenta que en medios ácidos. Si se aplica el método de compensación propuesto se requiere que dicho tiempo de respuesta o establecimiento sea perfectamente conocido. De lo contrario se estará falseando la medida y la interpretación de la respuesta del sensor será errónea. La figura 5.44 ayuda a entender gráficamente la importancia de conocer el tiempo de establecimiento.

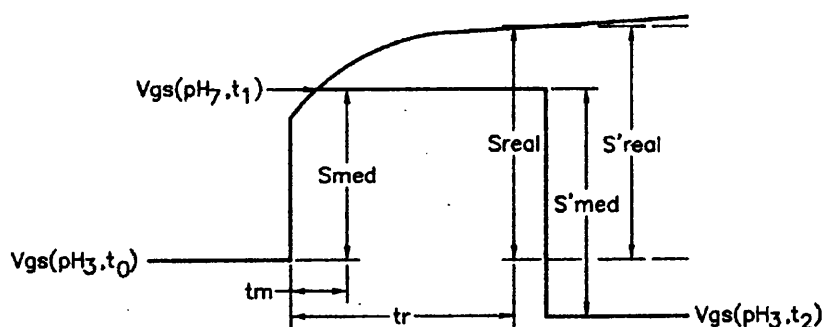


Figura 5.44: Representación comparativa de la respuesta del sensor considerando un tiempo de respuesta t_m diferente al tiempo real de respuesta t_r .

Los cambios de pH que se van a analizar son los siguientes:

$$pH3 \Rightarrow pH7 \Rightarrow pH3$$

Siendo t_r el tiempo de establecimiento real, supóngase que se toma t_m ($t_m < t_r$) como tiempo de respuesta. Debido al método de compensación aplicado, el circuito una vez transcurrido t_m aplicaría la compensación fijando la respuesta del sensor en $V_{gs}(pH7, t_1)$ por tanto la sensibilidad medida por el instrumento (S_{med}) será inferior a la sensibilidad real (S_{real}). Cuando de nuevo se vuelva a producir un cambio de pH, esta vez de pH7 a pH3, el salto que se produzca sí será equivalente al salto real. En ese instante la sensibilidad real S'_{real} va a ser igual a la experimental S'_{med} pero como únicamente se calibra al principio la lectura ya no correspondería a pH3 sino a un pH inferior. El error cometido, por considerar un tiempo de respuesta erróneo, es acumulativo y en consecuencia las medidas posteriores serían erróneas llegando a valores inaceptables. Si por el contrario se toma $t_m > t_r$, concretamente en los sensores estudiados, el efecto que se produciría en la lectura final no sería tan grave por tener pequeñas derivas temporales.

¿Cuándo será importante aplicar la compensación térmica?

Sólo se han estudiado dos posibles aplicaciones y, como se ha comprobado, los resultados obtenidos son bien diferentes.

En el primer caso, no puede establecerse una clara dependencia térmica de la sensibilidad. Si bien se observa una tendencia general a aumentar con la temperatura, los resultados entre distintos sensores pueden ser muy diferentes. Además, las variaciones observadas pueden llegar a confundirse con errores debidos al propio método de medida puesto que son del mismo orden. Por tanto, la primera de las

5.10. Estudio de la sensibilidad

aplicaciones sería útil únicamente en medidas de campo donde la variación térmica no sea superior a 10°C o bien en medidas de laboratorio donde prácticamente la temperatura se mantiene constante. Por otra parte, y por los problemas de inexactitud, sólo sería aplicable a aquellas medidas donde no se requiriese una exactitud extremada.

En cuanto a la segunda aplicación, sí tiene sentido aplicar algún tipo de compensación pero primero debería conocerse la aplicación a la que se va a destinar el sensor. No en todas las aplicaciones se va a producir una variación de la temperatura apreciable. La aplicación y correcta medida de un método de compensación necesita de muchas más pruebas para tratar estadísticamente los datos y establecer unas bases fundamentadas de funcionamiento, aún así podría considerarse válida la aplicación por software de un coeficiente de corrección de $0.2\text{ mV/pH}^{\circ}\text{C}$. ¿Pero hasta qué punto podría considerarse correcto este tipo de compensación? se trabajaría con valores promedio, resultado de numerosos tests derivados de la caracterización de diferentes sensores. Es posible que para algún sensor no fuese válida tal compensación, por tanto la solución más adecuada consistiría en conocer de manera particular el coeficiente térmico asociado a cada sensor. Aún así debe evaluarse hasta qué punto se mejora la respuesta del sensor. Supóngase que se produce una variación de 10°C durante la adquisición y el coeficiente térmico asociado al sensor es de $0.22\text{ mV/pH}^{\circ}\text{C}$, si la sensibilidad asociada al sensor es 53 mV/pH el incremento de la temperatura modificaría su sensibilidad siendo de 53.22 mV/pH . Esta variación, si no se tuviese en cuenta en la adquisición de la respuesta del sensor daría lugar a un error absoluto de 0.004 upH . Tal precisión sólo se exige, y no hasta tales niveles, en aplicaciones biomédicas donde las condiciones térmicas están controladas. Por tanto considero que a priori no es importante la aplicación de una compensación térmica.

Bibliografía

- [1] Chuan, J.; Nan, Ch.: *The hysteresis and drift effect of hydrogenated amorphous silicon for ISFET*. Sensors and Actuators, B 66 (2000) 181 – 183.
- [2] Ito, Y.: *Long-term drift mechanism of Ta₂O₅ gate pH-ISFETs*. Sensors and Actuators, B 64 (2000) 152 – 155.
- [3] Chiang, J.; Jan, Sh.; Chou, J.; Chen, Y.: *Study on the temperature effect, hysteresis and drift of pH-ISFET devices based on amorphous tungsten oxide*. Sensors and Actuators, B 3819 (2001) 1 – 5.
- [4] Cui, Ch.; Cheung, P.; Yee, S.; Müller, R.: *An experimental study of instability in inorganic gate ISFETs*. Sensors and Actuators, B 1 (1990) 421 – 424.
- [5] Chou, J.; Huang, K.; Lin, J.: *Simulation of time-dependent effects of pH-ISFETs*. Sensors and Actuators, B 62 (2000) 88 – 91.
- [6] Kühnhold, R. ; Ryssel, H.: *Modeling the pH response of silicon nitride ISFET devices*. Sensors and Actuators, B 68 (2000) 307 – 312.
- [7] Martinoia, S.; Massobrio, G.: *A behavioral macromodel of the ISFET in PS-PICE*. Sensors and Actuators, B 62 (2000) 182 – 189.
- [8] Chou, J.; Wang, Y.; Lin, J.: *Temperature effect of a-Si:H pH-ISFET*. Sensors and Actuators, B 62 (2000) 92 – 96.
- [9] Chou, J.; Li, Y.; Chiang, J.: *Simulation of Ta₂O₅-gate ISFET temperature characteristics*. Sensors and Actuators, B 71 (2000) 73 – 76.
- [10] Gui-Hua, W.; Dun, Y.; Yao-Lin, W.: *ISFET temperature characteristics*. Sensors and Actuators, 11 (1987) 221-237.
- [11] Barabash, P.; Cobbold, R.; Wlodarski, W.: *Analysis of the threshold voltage and its temperature dependence in electrolyte-insulator-semiconductor field-effect transistors*. IEEE Transactions on electronic devices, vol ed-34, n^o 6, june 1987.

- [12] Valdés, E.: *Desarrollo de una instrumentación virtual para la caracterización de dispositivos ISFET*. Tesis Doctoral, Bellaterra 1998.
- [13] Baldi, A.: *Estudi i caracterització de l'efecte de la llum i la temperatura en dispositius tipus ISFET*. Proyecto final de carrera, UPC-CNM, Bellaterra 1996.
- [14] Bergveld, P.; Sibbald, A.: *Analytical and Biomedical Applications of Ion-Selective Field-Effect Transistors*. Ed: Elsevier, Amsterdam. ISBN:0-444-42976-X.
- [15] Tyagi, M. S.: *Introduction to Semiconductor Materials and Devices*. Ed: John Wiley Sons Inc. Singapore. ISBN:0-471-51-772-0.

Capítulo 6

Medidas reales

Las aplicaciones de los sensores ISFETs pueden ser muy variadas, al igual que las condiciones del entorno en las que se realizan las medidas. Por ello, no es posible implementar un instrumento virtual capaz de mantener la fiabilidad en todas las aplicaciones. Es necesario, como se ha podido comprobar en el capítulo anterior, conocer cómo se comporta el sensor bajo las condiciones de medida específicas de la aplicación a la cual se destine. En este capítulo se presentan los resultados experimentales obtenidos al utilizar el sensor como dispositivo electrónico, comparando su respuesta con la proporcionada por un electrodo de pH comercial (electrodo combinado de pH). Se estudiaron dos tipos de aplicaciones, limitadas a realizar medidas en el laboratorio, en las cuales el principal objetivo fue llevar a cabo medidas absolutas realizando una única calibración (al inicio de la prueba) e ignorando las variaciones de la respuesta del sensor debidas tanto a las derivas temporales como a su dependencia térmica. El análisis de los resultados experimentales han ayudado a profundizar y conocer con mayor exactitud el comportamiento del sensor. Finalmente, como conclusión, se expone cómo debe realizarse la caracterización previa del sensor para acondicionar su respuesta correctamente.

6.1 Aplicaciones

La tabla 6.1 indica los valores de pH de algunas sustancias muy comunes en la vida cotidiana. La tabla 6.2 resume las aplicaciones de los sensores estudiados en el presente trabajo. En ella se muestra el rango de pH que requiere la aplicación, la exactitud exigida y la temperatura a la que se realizan las medidas. La mayor exactitud siempre se exige en las aplicaciones de biomedicina.

La medida de pH es muy importante en aplicaciones tan diversas como las que se presentan a continuación:

Bioquímica Nuestro propio cuerpo controla el pH de la sangre manteniéndolo en un intervalo de variación pequeño, unas pocas décimas de unidades de pH. Si

Sustancia	pH
Ácido estomacal	1.0
Jugo de limón	2.4
Vinagre	2.8
Jugo de naranja	3.0
Jugo de tomate	4.0
Café	5.0
Detergente	6.5
Leche	6.8
Sangre	7.2
Agua del mar	8.0
Lejía doméstica	11.0
Sosa caústica	14.0

Tabla 6.1: Valores de pH de sustancias comunes en nuestro entorno.

Aplicación	pH	exactitud	Temperatura
Vinos	3-5	0.1	ambiente
Aguas naturales	4-8	0.1	ambiente
Suero fisiológico	6-8	0.01	36-37 °C
Sangre	6-8	0.01	36-37 °C
Suelos	6-9	0.1	ambiente

Tabla 6.2: Características de las aplicaciones a las que se destinan los sensores memfets estudiados en este capítulo.

el pH de nuestra sangre cambia más de media unidad de pH, es muy posible que sea consecuencia de una enfermedad seria.

Agronomía El pH del suelo regula la disponibilidad de nutrientes para el correcto crecimiento de las plantas o puede ser indicador de la existencia de alguna bacteria. Por ejemplo, el hecho de tener un suelo alcalino (pH8 o superior) indica que la cantidad de nitrógeno, fósforo y otros nutrientes es baja y es necesario realizar un tratamiento para asegurar el crecimiento de las plantas.

Alimentos La producción de alimentos depende en gran medida de un correcto control del pH. Por ejemplo, el tamaño adecuado de la cuajada así como la uniformidad y estructura del requesón están directamente relacionados con el pH.

Investigación química Se necesita precisión para realizar medidas de pH en mu-



6.2. Medidas reales

chos procesos químicos. Los investigadores necesitan conocer el pH de la reacción química que estudian con la mayor rapidez posible.

Medio ambiente El control del pH en ríos o lagos es muy importante para mantener el equilibrio ecológico. El pH del agua afecta directamente a las funciones fisiológicas y a la utilización de los nutrientes tanto por las plantas como por los animales. Para proteger las aguas se requiere monitorizar constantemente los vertidos industriales. A veces un vertido ácido puede combinarse con uno alcalino y conseguir un vertido prácticamente neutro. La medida permanente del pH puede asegurar un correcto mantenimiento de ríos y lagos.

6.2 Medidas reales

Este apartado presenta los resultados experimentales derivados del estudio de dos métodos de medida muy concretos. Las aplicaciones estudiadas han estado condicionadas por los recursos disponibles en el laboratorio. En la primera de ellas se pretende simular o acercarse en la medida de lo posible a utilizar el sensor junto con el circuito acondicionador como un instrumento de laboratorio, restringiendo su aplicación a la medida de pH en medios ácidos. La segunda aplicación pretende simular las medidas en continuo que podrían realizarse en un río o en la industria para controlar en tiempo real el pH, sin extraer el sensor del líquido que se quiere analizar.

Primera aplicación. La primera aplicación fue tratada con detalle cuando se estudió la sensibilidad. En ella se extrae el sensor del líquido para introducirlo en una nueva solución cuyo pH se quiere conocer. Tal como se demostró experimentalmente al extraerlo del líquido y secarlo con papel se perturba la respuesta ofrecida por el sensor, es necesario esperar unos 30 s para considerar que el sensor está de nuevo estabilizado. También se observó que el comportamiento para medios básicos no era repetitivo. Por ello, las medidas de pH se han restringido a medios ácidos.

A continuación se detalla el protocolo de medida desarrollado para realizar medidas en el laboratorio:

- 1º Se polariza el sensor durante 15 min en agua destilada para comprobar que funciona correctamente, sin aplicar la compensación, puede considerarse como una especie de precalentamiento del sensor. Las condiciones de polarización iniciales son 500 mV y 100 μ A.
- 2º Posteriormente, el sensor se sumerge en una solución de pH7 adquiriendo su respuesta V_{gs} tras transcurrir 30 s (tiempo de estabilización). Seguidamente se aplica el método de compensación con la finalidad de mantener la estabilidad de la respuesta.

- 3º Posteriormente el sensor se extrae de la solución pH7, se seca con papel y se introduce en otra solución de pH4. Se polariza de nuevo, en este caso ya no se mantiene la condición inicial de 500 mV. Cuando transcurren los 30 s preestablecidos se adquiere la respuesta del sensor, V_{gs} , que pasará a ser la nueva tensión de referencia.
- 4º Finalmente el sensor se va introduciendo en distintos recipientes. Cada vez que se cambia de recipiente transcurren 30 s de espera antes de adquirir nuevamente la respuesta del sensor. El sensor permanece en cada recipiente un mínimo de 5 min durante los cuales se aplica el método de compensación.

La expresión que nos permite conocer el nuevo pH viene dada por:

$$pH = \frac{V_{gs} - V_{gs\text{cal}}}{S} + pH_{\text{cal}} \quad (6.1)$$

donde

pH_{cal} corresponde al valor de pH de la primera muestra tampón, generalmente pH7.

$V_{gs\text{cal}}$ es la tensión de referencia (respuesta del sensor cuando se sumerge en el recipiente que contiene la muestra tampón).

La ecuación 6.1, como puede apreciarse, es extremadamente sencilla y no considera ni la influencia de la temperatura ni las posibles derivas temporales. Este tipo de medida sólo es posible si se aplica el método de compensación de modo que ambas perturbaciones pueden ignorarse.

Se han realizado pruebas con 6 sensores, sometiéndolos a pruebas de 1, 4 y 10 h de duración. El error máximo que se ha obtenido frente a la respuesta del electrodo de pH ha sido de 0.1 upH. Los resultados obtenidos en las diferentes pruebas quedan resumidos en la tabla 6.3.

La gráfica 6.1 corresponde a una de las pruebas realizadas con el sensor 1500-11-172 cuya duración fue de 4 h. Cada 36 s se tomaba la adquisición de la señal y quedaba registrada en un histórico. Durante toda la prueba el error del sensor frente al electrodo de pH convencional no superó las 0.02 upH. La gráfica 6.2 representa la respuesta de un sensor distinto (1500-11-169) y en ella puede apreciarse cómo, cuando prácticamente tan sólo había transcurrido 1 h y sólo se habían producido 3 cambios de pH, se tenía un error de 0.1 upH. Este valor no se superó durante el resto de la prueba, la cual tuvo una duración de 10 h.

Seguidamente se analizará con detalle cómo actúa sobre la respuesta del sensor el método de compensación al realizar medidas reales. Las gráficas 6.3 y 6.4 muestran,

6.2. Medidas reales

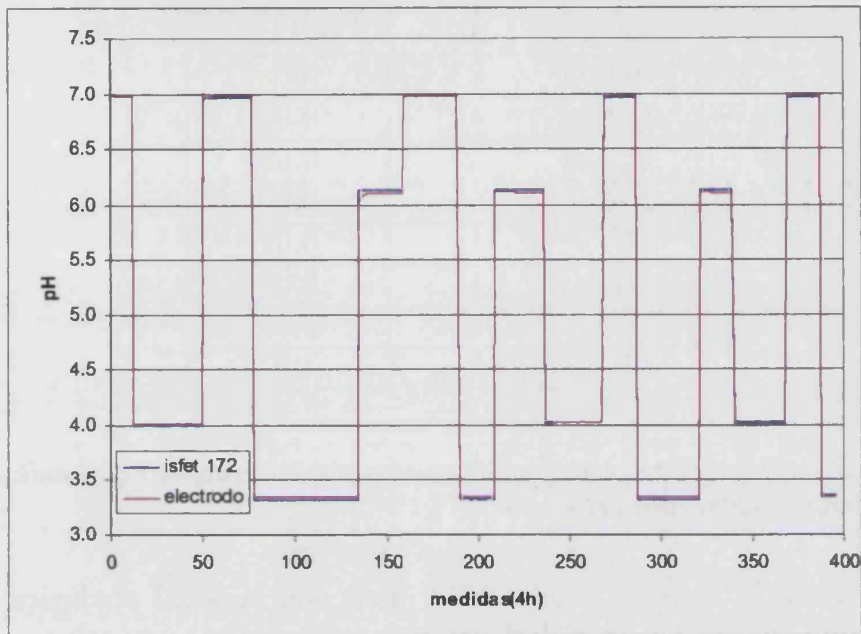


Figura 6.1: Gráfica comparativa de los resultados experimentales correspondientes al electrodo de pH y al sensor 1500-11-172.

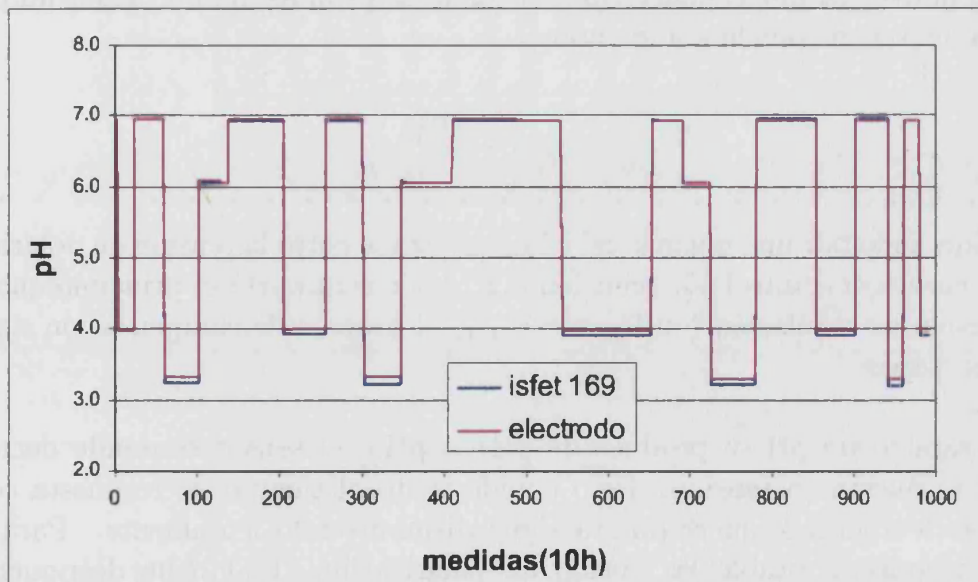


Figura 6.2: Gráfica comparativa de los resultados experimentales correspondientes al electrodo de pH y al sensor 1500-11-169.

ISFET	tiempo(h)	Error(upH)
169	1	0.1
169	10	0.1
169	2	0.1
170	1	0.09
172	4	0.02
174	4	0.07
177	1	0.07
177	1	0.09
177	1	0.03
178	1	0.1

Tabla 6.3: Errores absolutos máximos obtenidos en las pruebas de medida en continuo realizando un única calibración del sensor.

para ambos casos, la respuesta del sensor junto con la señal analógica de control (V_c) que modifica la tensión de polarización.

Para comprender cómo actúa el método de compensación sobre la respuesta se va a analizar con mayor detalle la figura 6.4. Previamente debe recordarse cómo se comportaban los sensores al sumergirlos en soluciones de distinto pH. Suponiendo que inicialmente el sensor se encuentra sumergido en una solución de pH7, cuando se extrae de ésta y se introduce en una solución pH3 la respuesta del sensor tiende a decrementarse. Si por el contrario, el cambio se produce de un pH3 a un pH7 la respuesta del sensor tiende a aumentar.

$$V_{ds} = R_x \left(I_o + \frac{V_c}{R_a} \right) \quad (6.2)$$

Considerando por una parte la relación que existe entre la tensión de polarización V_{ds} y la tensión de control V_c , ecuación 6.2, y por otra parte el principio que sigue el mecanismo de regulación (si $V_{gs} \uparrow \Rightarrow V_{ds} \uparrow$) el proceso de compensación sigue las siguientes etapas:

Si el cambio de pH se produce de pH7 a pH3, el sensor responde decrementando su respuesta en tensión. Pero debido tanto al tiempo de respuesta como a las derivas temporales, su respuesta sigue disminuyendo lentamente. Para mantener su respuesta estable la tensión de polarización (V_{ds}) debe decrementarse, es decir, la señal de control V_c también debe decrementarse. En caso contrario, que se produzca un cambio de pH3 a pH7, se actuará de modo opuesto ($pH3 \rightarrow pH7 \Rightarrow V_{gs} \uparrow \Rightarrow V_{ds} \uparrow \Rightarrow V_c \uparrow$).

6.2. Medidas reales

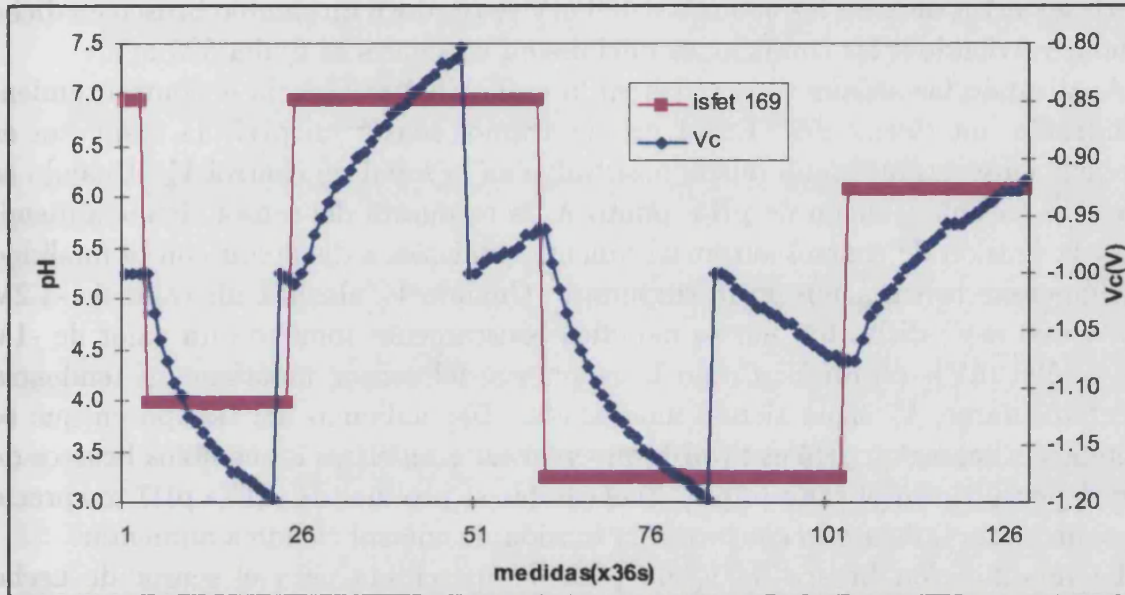


Figura 6.3: Respuesta del sensor y tensión de control V_c durante 75 min, sensor 1500-11-169.

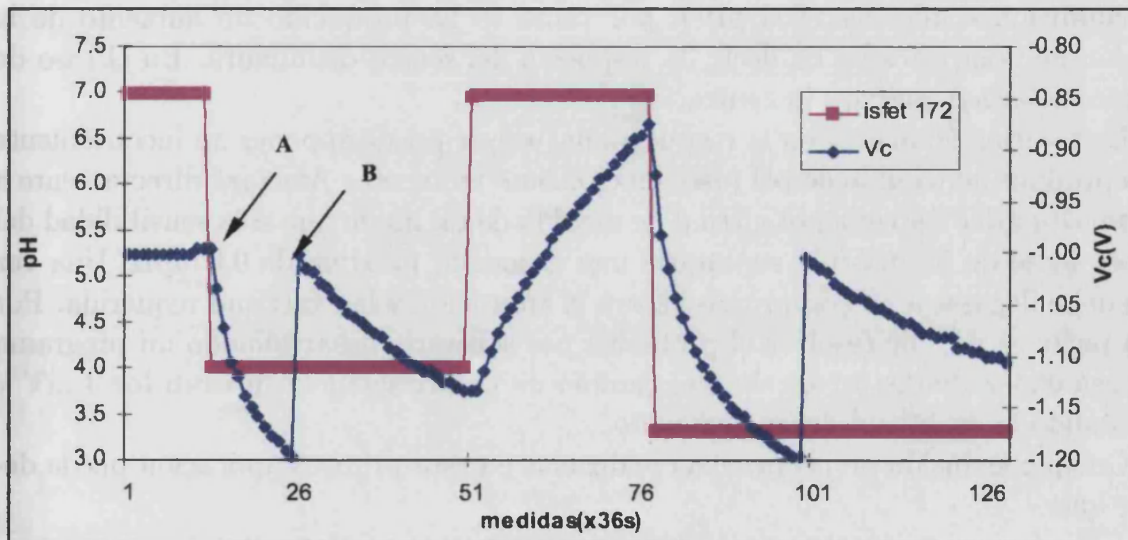


Figura 6.4: Respuesta del sensor y tensión de control V_c durante 75 min, sensor 1500-11-172.

También se pone de manifiesto la limitación impuesta sobre la tensión de polarización que impide variar ésta de forma ilimitada. Cada vez que la tensión de polarización V_{ds} alcanza los 600 mV o 400 mV se produce un cambio brusco en dicha tensión, volviendo a las condiciones iniciales en las cuales se fijaba 500 mV.

Analizando las señales mostradas en la gráfica 6.4 se aprecia el comportamiento indicado anteriormente. En el primer tramo, sensor en pH7, la respuesta es prácticamente estable como puede observarse en la señal de control V_c . Cuando se introduce en una solución de pH4, punto A, la respuesta del sensor tiende a disminuir y la tensión de control automáticamente comienza a disminuir con la finalidad de compensar la variación de la respuesta. Cuando V_c alcanza un valor de -1.2V ($V_{ds} = 400$ mV) dicha tensión se modifica bruscamente tomando un valor de -1V ($V_{ds} = 500$ mV), punto B. Como la respuesta del sensor mantiene su tendencia a decrementarse, V_c sigue siendo modificada. Dependiendo del tiempo en que se mantenga el sensor en pH4 es posible que vuelvan a repetirse los cambios bruscos de tensión por alcanzar el valor límite. Si el cambio se produce de pH4 a pH7 se aprecia que ocurre exactamente lo contrario, la tensión de control tiende a aumentar.

La modificación brusca de V_c no pasa desapercibida para el sensor de hecho provoca una variación en la respuesta de aproximadamente 2 mV. En medios básicos, cuando se produce el cambio de tensión, la respuesta se incrementa mientras que en medios ácidos se decrementa. Este comportamiento está plenamente justificado si se consideran las condiciones de polarización en las que se produce.

Supóngase que el sensor se encuentra sumergido en una solución de pH3, figura 6.4, para compensar la variación temporal de su respuesta la tensión de polarización se va decrementando. Cuando se llega al límite establecido (400 mV) se reestablecen las condiciones iniciales (500 mV), por tanto se ha producido un aumento de la tensión de polarización. Es decir, la respuesta del sensor disminuirá. En el caso de un medio básico ocurrirá lo contrario.

Esta variación brusca en la respuesta del sensor puede suponer un inconveniente si se produce un cambio de pH justo en el mismo momento. Afectará directamente a la exactitud del instrumento virtual de medida de tal modo que si la sensibilidad del sensor fuese de 53 mV/pH supondría una exactitud máxima de 0.05upH. Una vez más debe llegarse a un compromiso entre la aplicación y la exactitud requerida. Por otra parte es posible resolver el problema por software, desarrollando un programa que sea capaz de distinguir si en el cambio de polarización se superan los 3 mV y mejorando la exactitud del instrumento.

Como conclusión de las pruebas realizadas en esta primera aplicación puede decirse que:

- En todas las pruebas se comprobó que el error no era acumulativo, de lo contrario no sería posible llevar a cabo medidas absolutas.
- El error se producía mayoritariamente al pasar a medios ácidos. Este error

6.2. Medidas reales

se atribuye al propio método de medida ya que se produce una perturbación al extraer el sensor del recipiente y ésta es ligeramente mayor a medida que disminuye el pH. De modo que, para algunos sensores, considerar un tiempo de respuesta de 30 s es suficiente para llegar de nuevo a su estabilización (figura 6.1), en cambio otros necesitan más tiempo o viceversa (figura 6.2).

Ahora bien la condición necesaria para que este método sea válido y no sea necesario calibrar más de una vez es que el sensor permanezca continuamente polarizado y por supuesto aplicando la compensación en todo momento.

Segunda aplicación. En esta aplicación se ha seguido un protocolo de medida diferente ya que las condiciones de trabajo han cambiado. A continuación se indican los pasos seguidos en la adquisición de la respuesta del sensor:

- 1º Se llenaba un recipiente con agua destilada, aproximadamente 250 ml.
- 2º Se sumergía el sensor en dicho recipiente polarizándolo a 500 mV y 100 μA . Se mantenía polarizado, sin aplicar la compensación, hasta observar que su respuesta se mantenía estable (aproximadamente entre 10 y 15 min).
- 3º Se aplicaba la compensación y tras transcurrir un minuto se introducía ácido clorhídrico o sosa caústica en pequeñas cantidades [100-500] μl . Cada vez que se introducía el ácido o la base, aunque el sensor seguía polarizado, dejaba de aplicarse la compensación. Se consideraba un tiempo de respuesta o establecimiento previamente establecido, generalmente 40 s, y se aplicaba de nuevo la compensación adquiriendo la respuesta del sensor.

ISFET	pH	t(h)	t(min)	$\tau(s)$	$E_{abs}(pH)$
177	3-7	5	4-8	40	0.04
170	3-7	5	4-8	40	0.07

Tabla 6.4: Condiciones en las que se ha realizado la prueba y error absoluto obtenido en dos sensores, 1500 – 11 – [177 – 170].

La tabla 6.4 indica los resultados obtenidos en la aplicación de este protocolo a dos sensores, donde:

t(h) indica la duración de la prueba.

t(min) es el tiempo que permanece el sensor sumergido en la misma solución.

$\tau(s)$ corresponde al tiempo de respuesta que se ha considerado para que la mezcla alcance la homogeneidad.

$E_{obs}(\text{pH})$ máximo error absoluto que se produce entre la respuesta del electrodo de pH convencional y el sensor.

Las figuras 6.5 y 6.6, muestran el comportamiento de ambos sensores durante toda la prueba. En ambas se aprecia un comportamiento similar, debe destacarse que a medida que aumenta el pH se observa un comportamiento anómalo. En algunos casos, cuando el $\text{pH} \in [5,7]$, parece que el sensor detecta un segundo cambio de pH a diferencia del electrodo. Este último indica que se produce el cambio de pH de manera progresiva. Si se analiza la figura 6.6, concretamente la gráfica inferior (correspondiente a la tensión de control que fija la tensión de polarización aplicada al sensor), se aprecia que existe una correspondencia entre dicho comportamiento y la necesidad de aplicar una compensación mucho más rápida para conseguir estabilizar la señal proporcionada por el sensor. Por tanto, aunque en gráficas posteriores se analizarán con mayor detalle los resultados experimentales, puede concluirse que para $\text{pH} > 4.5$ el sensor se caracteriza bien por tener un tiempo de respuesta mayor o bien que sus derivas temporales son muy elevadas. La primera posibilidad parece ser la más correcta puesto que cuando se estudió el tiempo de respuesta en este tipo de aplicación pudo comprobarse que a medida que se incrementaba el pH el tiempo de estabilización también lo hacía. La segunda posibilidad, considerando los resultados obtenidos en el capítulo 3, queda descartada puesto que se comprobó que éstas eran pequeñas. Este comportamiento va a afectar negativamente al acondicionamiento del sensor, contribuyendo a aumentar el error que pueda producirse en la lectura de la tensión proporcionada por el mismo. Tampoco hay que descartar una tercera posibilidad, relacionada con la primera, en la cual la disolución necesite más tiempo para alcanzar la homogeneidad ya que como se comprueba el electrodo de pH sigue aumentando su respuesta.

Puesto que en ambos sensores se ha observado el mismo comportamiento, de ahora en adelante se realizarán todas las pruebas con un único sensor para poder establecer las bases de su comportamiento frente a distintas condiciones de trabajo.

En la gráfica 6.7, zoom de la figura 6.6, se han distinguido dos zonas (A y B) caracterizadas por tener distinto comportamiento ante los cambios de pH. Se distinguen por tener distinto tiempo de respuesta frente a una misma variación de pH. Este comportamiento va a provocar un error al realizar la conversión equivalente entre la variación de tensión detectada en la respuesta del sensor y su variación equivalente en pH.

La calibración se ha realizado con dos muestras, pH4.1 y pH6. Por tanto si, tal como indican los resultados previos, el tiempo de respuesta para una solución de pH6 es mayor que la que corresponde a una solución de pH4, la sensibilidad que se ha calculado en la calibración debe ser menor que la real. Como dicha sensibilidad

6.2. Medidas reales

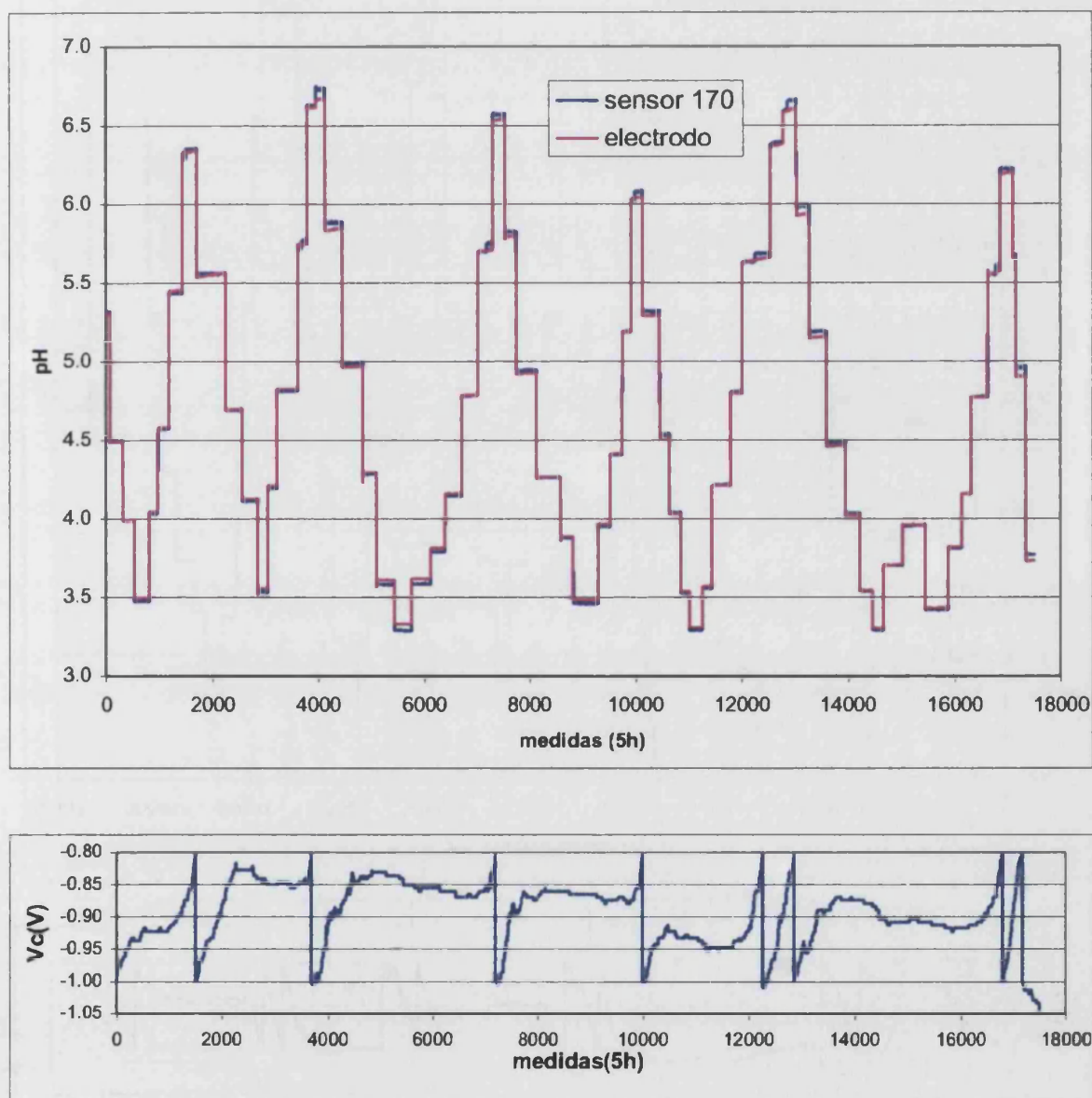


Figura 6.5: Respuesta del electrodo de pH e isfet 1500-11-170 durante 5 h y la variación temporal de la tensión de control V_c .

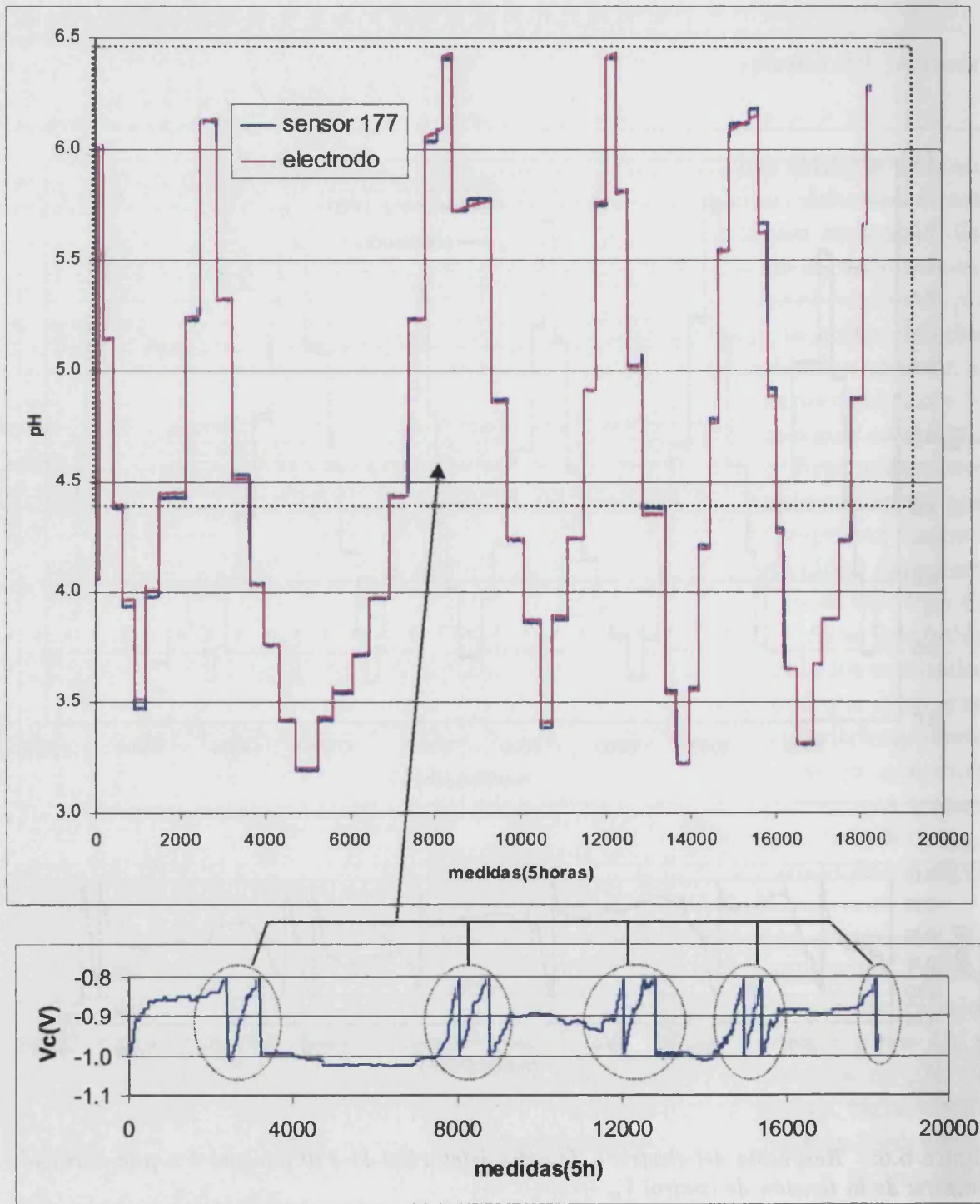


Figura 6.6: Respuesta del electrodo de pH e isfet 1500-11-177 durante 5 horas y la variación temporal de la tensión de control V_c .

6.2. Medidas reales

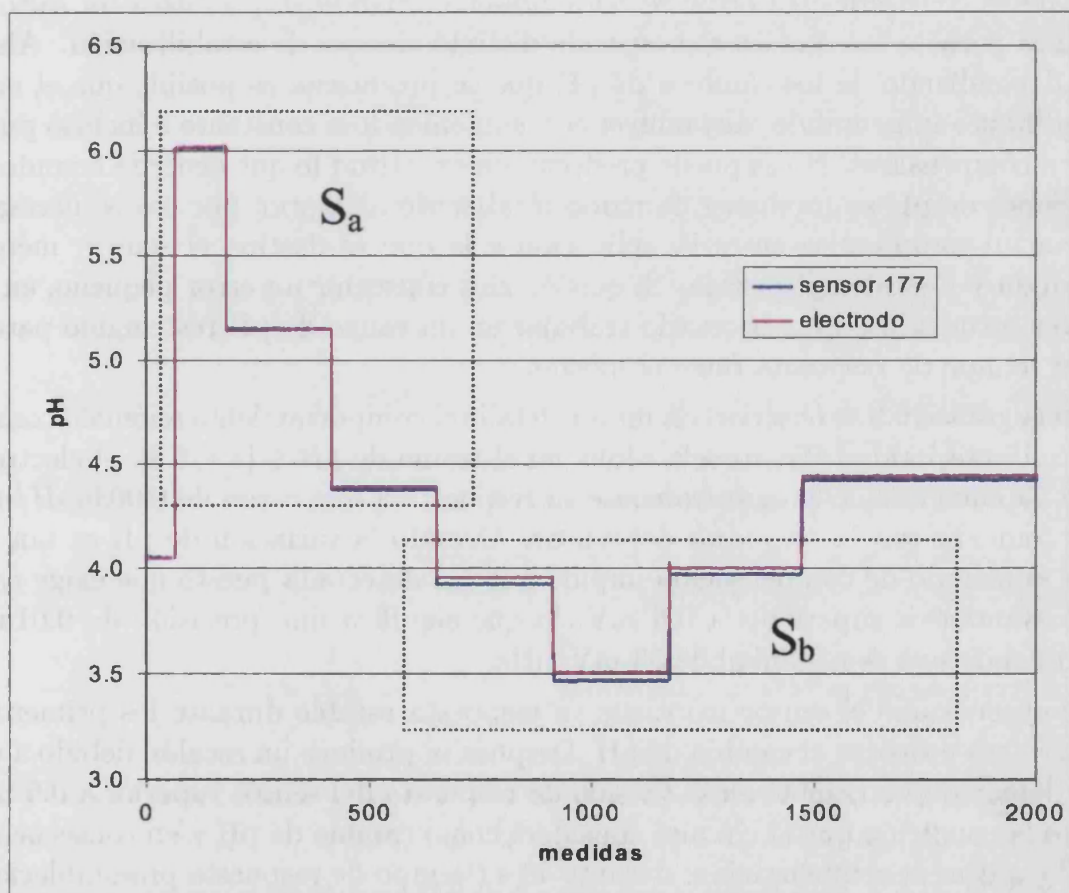


Figura 6.7: Respuesta del electrodo de pH y el sensor 1500-11-177 en el rango $pH \in [3, 6.5]$, zoom de la figura 6.6.

es la que se va a considerar durante toda la prueba, puesto que sólo se realiza una vez la calibración, se verificará que $S_a < S_{real}(= S_b)$ tal como se ha obtenido.

Así pues, mientras el pH es superior a 4 el error es prácticamente despreciable. En cambio si el $pH < 4$, la respuesta es más rápida y la variación de tensión que proporciona el sensor será mayor de la esperada por eso la lectura de pH será menor que la del electrodo, es decir, el ISFET detecta que se ha producido un variación de pH mayor de la real. Como consecuencia directa de considerar una sensibilidad incorrecta, aumentará el error aunque dentro de un mismo rango de pH tiende a mantenerse constante. El error se hará presente cuando se produzca un salto de pH entre zonas a las que les corresponde distinto tiempo de estabilización. Ahora bien, dependiendo de los cambios de pH que se produzcan es posible que el error se modifique; aumentando, disminuyendo, manteniéndose constante e incluso puede llegar a compensarse. No se puede predecir con exactitud lo que ocurrirá cuando las variaciones de pH se producen de modo totalmente aleatorio, por eso es necesario llegar a un compromiso entre la aplicación a la que se destina el sensor, método de medida y precisión requerida. Si quisiésemos conseguir un error pequeño, en los sensores estudiados, sería necesario trabajar en un rango de pH restringido para el cual el tiempo de respuesta fuese el mismo.

En la gráfica 6.8 se observa con mayor detalle el comportamiento anómalo comentado con anterioridad. Se aprecia cómo, en el tramo de $pH \in [5.7, 5.8]$, el electrodo de pH va aumentando progresivamente su respuesta a una razón de $0.003 \mu pH/min$ hasta coincidir con la respuesta del sensor. Cuando la variación de pH es tan pequeña el método de compensación impide que sea detectada puesto que exige cambios instantáneos superiores a 0.6 mV, lo que significa una precisión de $0.01 \mu pH$ considerando una sensibilidad de 53 mV/pH.

Se observa que el sensor mantiene su respuesta estable durante los primeros 6 minutos tras provocar el cambio de pH. Después se produce un escalón debido a que se ha detectado un cambio en la tensión de respuesta del sensor superior a 0.6 mV. Ésta es la condición que el circuito considera como cambio de pH y en consecuencia deja de aplicar la compensación; durante 40 s (tiempo de respuesta preestablecido). El sensor sigue polarizado pero su respuesta es totalmente libre, es decir, el circuito se limita a fijar tanto la corriente como la tensión de polarización. Transcurridos los 40 segundos se aplica de nuevo la compensación. Como la respuesta del sensor todavía no se había estabilizado, ésta se modifica de modo que la nueva adquisición toma una nueva tensión de referencia y en consecuencia la lectura del pH también se modifica.

Las siguientes pruebas que se realizaron estudian el comportamiento del sensor frente a distintos tiempos de respuesta, en un rango de variación de pH comprendido en el intervalo [3,8]. La tabla 6.5 indica los errores absolutos obtenidos, en ella se comprueba que el error disminuye si se considera un mayor tiempo de establecimiento pero aún sigue siendo demasiado grande.

6.2. Medidas reales

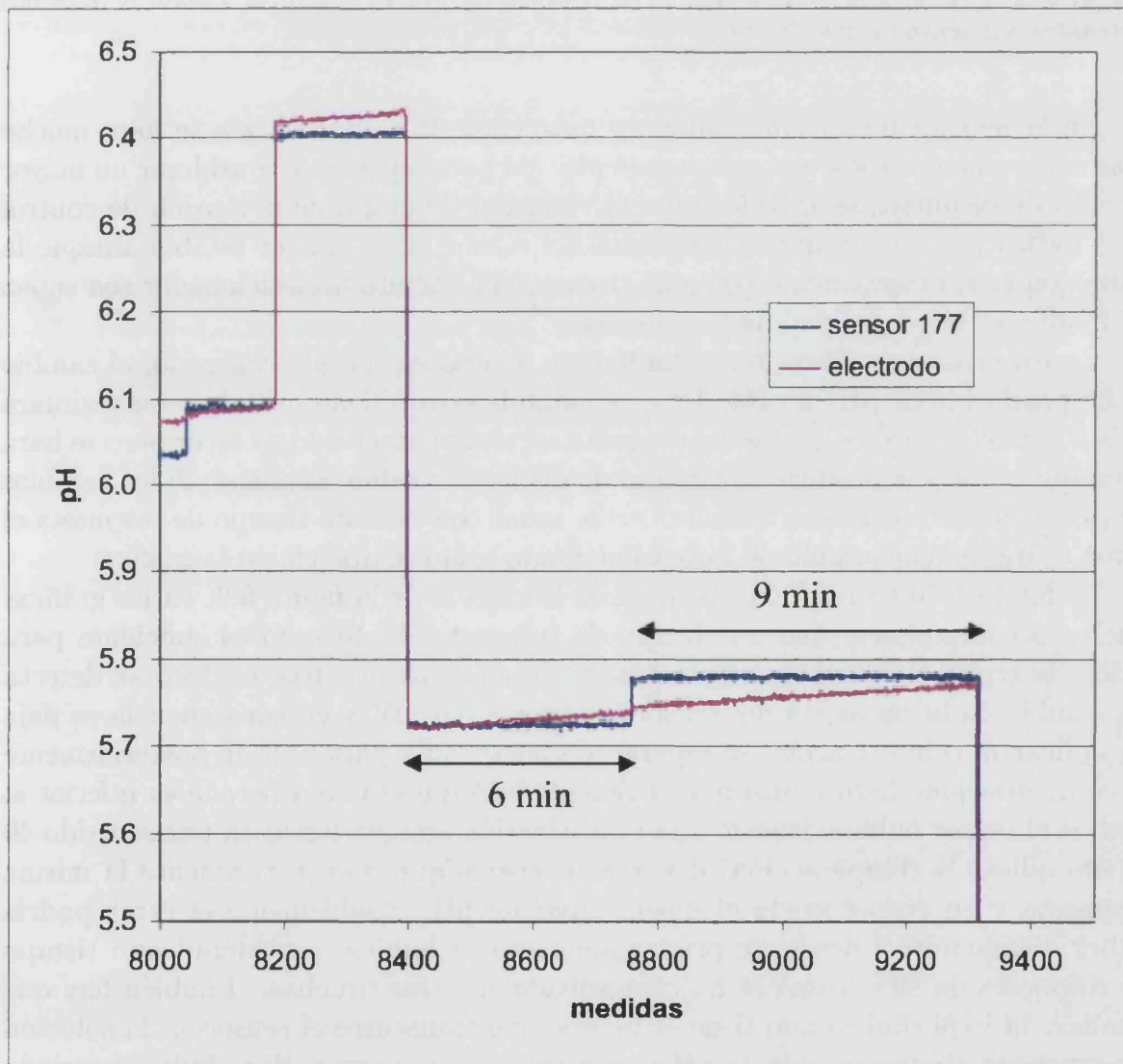


Figura 6.8: Respuesta del electrodo de pH y el sensor 1500-11-177 en el rango $pH \in [5.5, 6.5]$, zoom de la figura 6.6.

pH	t(h)	t(min)	τ (s)	E_{abs} (pH)
3-7	1	2-8	40	0.43
3-7	2.5	6-26	90	0.356
3-8	3.5	5-16	90	0.292

Tabla 6.5: Condiciones en las que se ha realizado la prueba y errores absolutos máximos obtenidos del sensor 1500-11-170.

En la figura 6.9 se verifica, una vez más, como la compensación se hace mucho más necesaria a medida que aumenta el pH. Así pues a pesar de considerar un mayor tiempo de respuesta se aprecia como la variación temporal de la tensión de control (V_c) indica claramente que la respuesta del sensor sigue sin ser estable aunque la variación es suficientemente pequeña para que el circuito acondicionador sea capaz de mantener la estabilidad de la respuesta.

En este caso la calibración se ha llevado a cabo en sentido contrario, el cambio se ha producido de pH7 a pH4. De este modo la sensibilidad medida se aproximará más a la real en medios ácidos, no obstante seguirá apareciendo un error pero se hará presente cuando se produzcan cambios de pH hacia medios alcalinos. Si los cambios de pH se producen alternativamente entre zonas con distinto tiempo de respuesta el error se irá incrementando de forma indefinida como se aprecia en la gráfica.

La figura 6.10 corresponde al zoom de la zona A de la figura 6.9, en las gráficas vuelve a comprobarse que un tiempo de respuesta de 40 s no es suficiente para pH6. Se repite el comportamiento observado en otras pruebas, es decir se detecta un cambio en la respuesta del sensor superior a 0.6 mV y en consecuencia se deja de aplicar la compensación, se esperan de nuevo 40 s para aplicar posteriormente la compensación. Esto indica que el tiempo de respuesta considerado es inferior al real, si el sensor hubiese llegado a la estabilización aunque hubiesen transcurrido 40 s (sin aplicar la compensación) debería haberse adquirido prácticamente la misma respuesta y en consecuencia el mismo nivel de pH. Posiblemente el error podría haber disminuido si desde un primer momento se hubiese considerado un tiempo de respuesta de 80 s, como se ha comprobado en otras pruebas. También hay que analizar la importancia que tiene el tiempo que transcurre el sensor en la solución sin provocar ningún cambio de pH y su relación con el error. Si se hubiese variado el pH de la solución antes de detectar la variación de la respuesta superior a 0.6 mV el error, en un cambio de pH posterior, hubiese sido mayor. En cambio como se le ha dado tiempo a detectar dicho cambio el error que se cometa será menor. Por último también debe destacarse que la respuesta del electrodo no es estable sino que va aumentando poco a poco mientras que la respuesta del sensor ya se mantiene constante gracias a la compensación.

La figura 6.11 se observa como a medida que transcurre el tiempo la respuesta del sensor se va estabilizando. Prueba de ello es la evolución temporal de la señal V_c .

6.2. Medidas reales

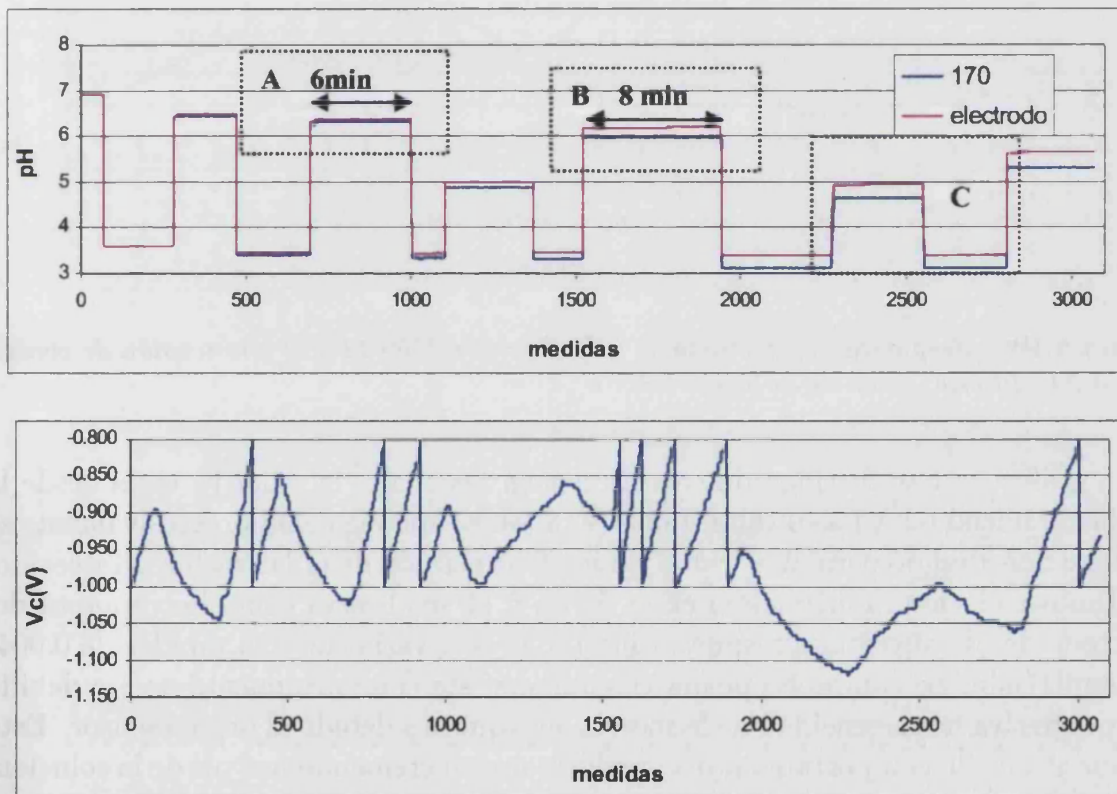


Figura 6.9: Respuesta del electrodo de pH, el sensor 1500-11-170 y la tensión de control V_c durante 1 h.

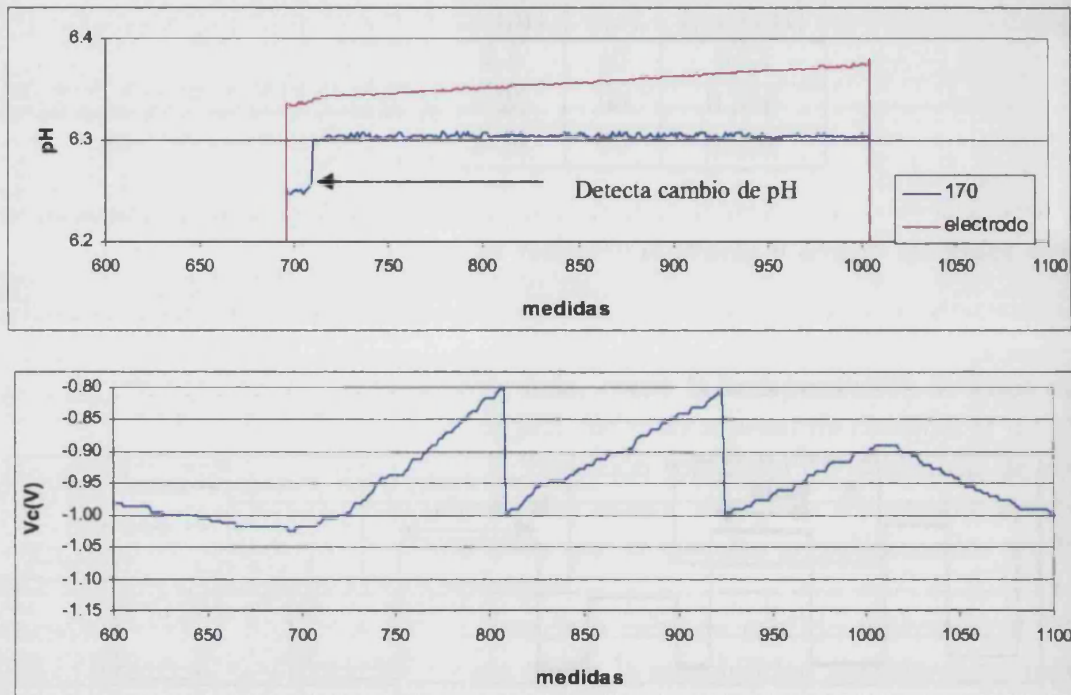


Figura 6.10: Respuesta del electrodo de pH, el sensor 1500-11-170 y la tensión de control V_c durante 10 min, zoom de la figura 6.9.

En la gráfica se han distinguido tres tramos en los cuales la señal V_c varía desde la condición inicial (-1 V) a su valor límite (-0.8 V), se aprecia como progresivamente se requiere más tiempo para alcanzar el límite de la tensión de polarización establecido.

Tanto en la figura 6.10 cómo en la figura 6.11 se observa cómo la respuesta del electrodo de pH ofrece una respuesta inestable, ésta varía con una rapidez de 0.004-0.008upH/min. Se comprobó posteriormente que este comportamiento no era debido a la progresiva homogeneidad de la mezcla sino que era debido al propio sensor. Éste presentaba dicho comportamiento a medida que se incrementaba el pH de la solución.

Por último la figura 6.12 muestra el zoom de la zona C, en ella puede apreciarse con mayor detalle el error que se produce en la adquisición, asociado a una sensibilidad errónea por considerar un tiempo de estabilización inadecuado. El error podrá mantenerse constante o variar en función del salto de pH que se produzca. Por ejemplo la figura 6.12 se centra en el rango de pH comprendido en el intervalo [3, 5.7]. Los dos primeros cambios de pH están comprendidos en el intervalo [3, 5], en ellos se cumple que:

$$\Delta pH_i = \Delta' pH_i$$

siendo

6.2. Medidas reales

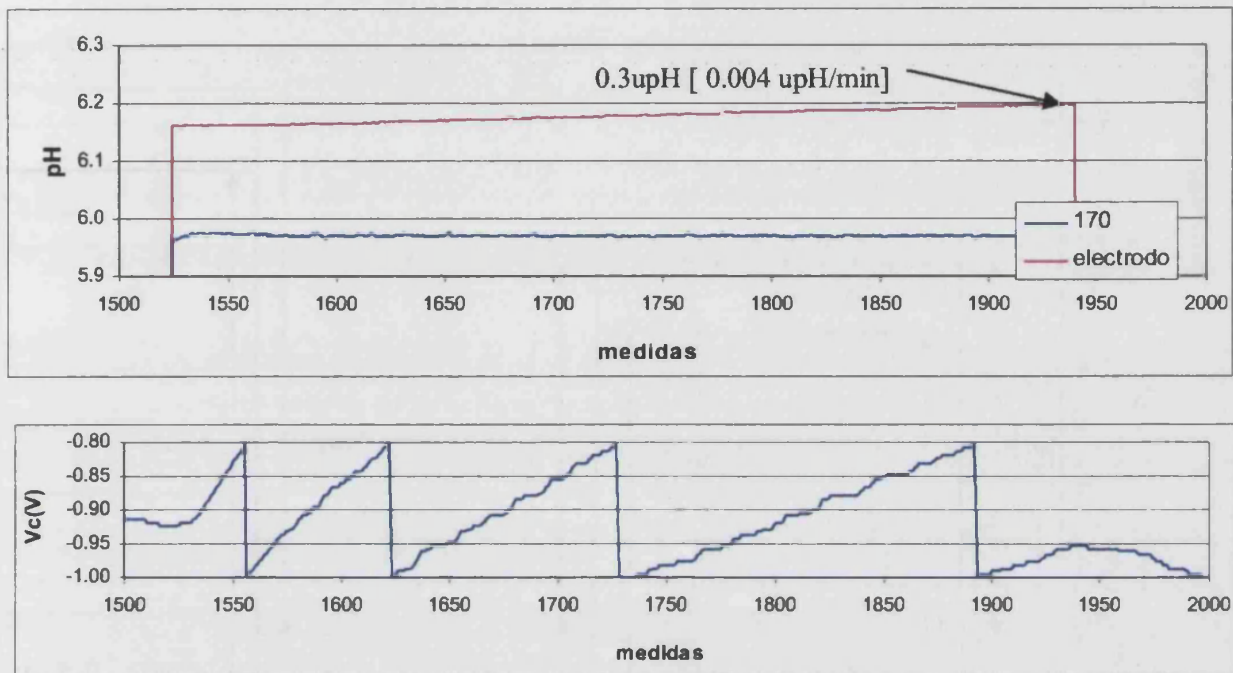


Figura 6.11: Respuesta del electrodo de pH, el sensor 1500-11-170 y la tensión de control V_c durante 10 min, zoom de la figura 6.9.

ΔpH_i la variación de pH que se produce en el salto i , independientemente del valor inicial, detectada por el electrodo de pH.

$\Delta' pH_i$ la variación de pH que se produce en el salto i detectada por el ISFET.

En cambio, cuando se produce el tercer cambio de pH esta igualdad no se cumple. En ese caso, $\Delta pH_3 > \Delta' pH_3$, esta diferencia contribuye a modificar el error que se tenía hasta el momento.

Realizar una calibración errónea puede llegar a ser de vital importancia o por el contrario no influir, todo depende del salto de pH que se produzca. Si la sensibilidad medida, S_m , es menor que la real, S_r , cuando se produzca una variación del pH se obtendrá que $\Delta pH_m > \Delta pH_r$. Supongamos el caso en que se produzcan dos variaciones de pH, de 30 mV y 400 mV, siendo $S_m = 51 \text{ mV/pH}$ y $S_r = 52 \text{ mV/pH}$. La tabla 6.6 muestra cómo afectará a la medida de pH.

Es evidente que si la aplicación requiere precisión es necesario conocer el tiempo de respuesta del sensor para todo el rango de pH ya que de lo contrario se obtendrá una calibración errónea y en consecuencia se producirá un error en la interpretación de la respuesta del sensor. Además las pruebas realizadas demuestran que el tiempo de respuesta a su vez depende del salto de pH que se produzca. Es decir, pasar de pH3 a pH7 requiere un tiempo de respuesta mayor (en algunos sensores ha llegado

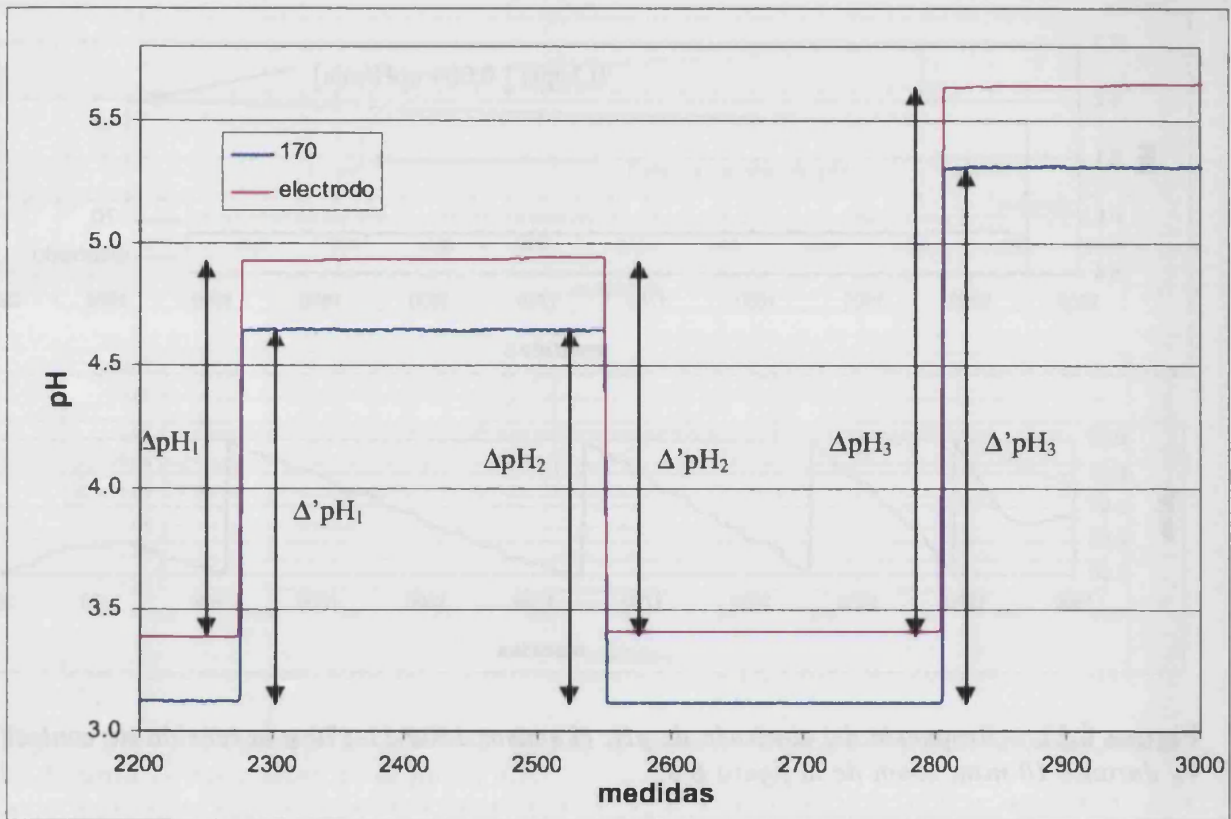


Figura 6.12: Respuesta del electrodo de pH y el sensor 1500-11-170 durante 16 minutos, zoom de la figura 6.9

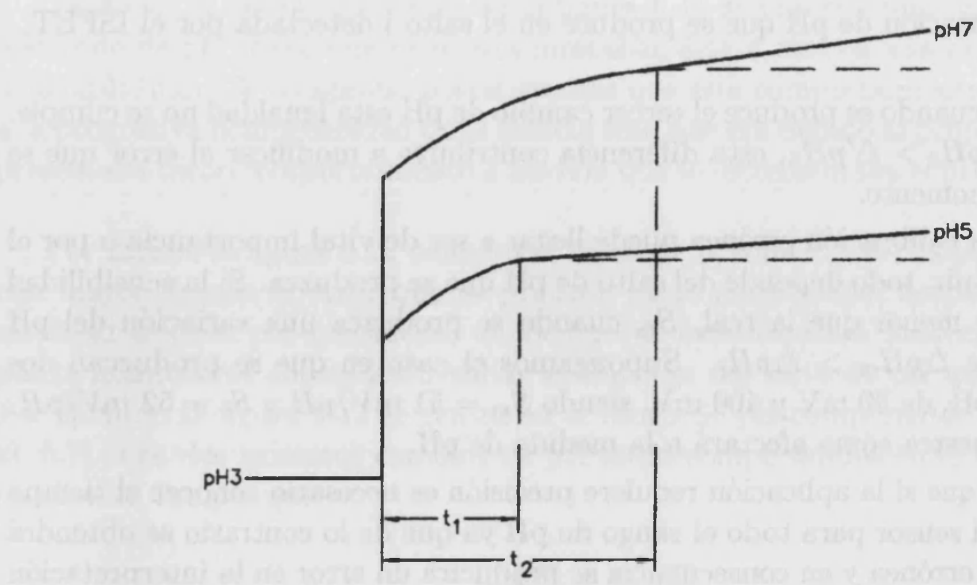


Figura 6.13: Respuesta típica de un sensor ante distintos cambios de pH.

6.2. Medidas reales

$\Delta V_{gs}(mV)$	$\Delta pH_m(pH)$	$\Delta pH_r(pH)$	$E_{abs}(pH)$
30	0.588	0.576	0.012
400	7.84	7.69	0.15

Tabla 6.6: Errores absolutos teóricos cometidos ante un mismo cambio de pH considerando $S_m = 51 mV/pH$ y $S_r = 52mV/pH$.

a ser de 2 min) que si el salto se produce de pH6 a pH7. Esta característica hace que lograr un acondicionamiento capaz de garantizar la exactitud de la medida sea difícil pues deben analizarse muchas posibilidades. Lo más sencillo es tomar el caso más desfavorable, el mayor tiempo de respuesta, pero esto puede ser peligroso si además se tienen derivas temporales importantes.

La figura 6.13 ilustra mejor el problema que se plantea, en ella se representa cómo varía el tiempo de respuesta ante dos cambios distintos de pH. El caso más desfavorable sería considerar como tiempo de respuesta t_2 pero ello supone que cuando el cambio de pH se produzca de pH3 a pH5 se estará incluyendo dentro del tiempo de respuesta o establecimiento del sensor las derivas temporales asociadas al sensor. Es decir, se está falseando la medida por ello es necesario conocer el tiempo de respuesta al igual que las derivas temporales para llegar a un compromiso y que la lectura se realice con la mayor precisión posible.

Finalmente, por los resultados experimentales obtenidos y el abanico de posibilidades que pueden analizarse las pruebas experimentales se han restringido a pequeñas variaciones de pH, como indica la tabla 6.7.

pH	t	t(min)	$\tau(s)$	$E_{abs}(pH)$
3-5.5	2	0.25-1	40	0.059
3-5	2.5	3-20	50	0.04
3-4	4	3-17	40	0.06

Tabla 6.7: Máximo error absoluto cometido al realizar medidas en soluciones de $pH \in [3, 5.5]$, isfet 1500-11-170.

La figura 6.14 muestra el comportamiento del sensor así como la tensión de control V_c cuando el pH que se mide está comprendido en el intervalo $[3, 4.5]$ pH. La prueba tuvo una duración de 4 h y el máximo error absoluto fue de 0.06upH, cometido en la última variación de pH. Hasta entonces el máximo error era de 0.025upH. También puede apreciarse cómo las derivas son muy pequeñas en los medios más ácidos, como demuestra la gráfica de la tensión de control V_c , donde la variación de la tensión de polarización es muy lenta. Del mismo modo el error cometido en la medida se mejora notablemente puesto que la respuesta del sensor, al trabajar en un rango de pH pequeño, es siempre la misma.

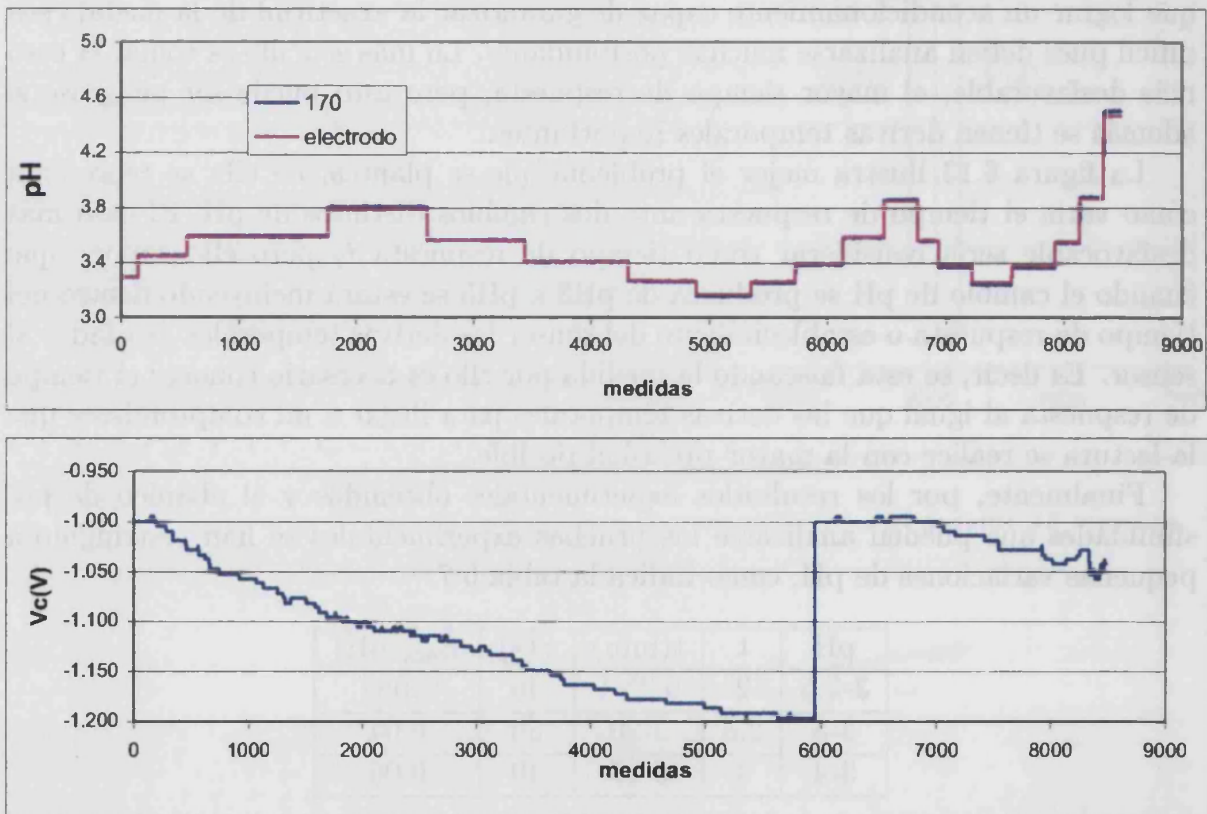


Figura 6.14: Respuesta del sensor 1500-11-170, del electrodo de pH y la tensión de control V_c en medios ácidos.

6.2. Medidas reales

Hasta el momento todas las pruebas se caracterizan por no realizar ningún tipo de control sobre la temperatura, ésta podía variar durante la prueba entre 1°C y 4°C, dependiendo de la duración. Como se demostró, tanto analítica como experimentalmente, la temperatura influye sobre la sensibilidad del sensor. Los últimos resultados que se presentan pretenden conocer hasta qué punto puede ser ignorada tal dependencia. La tabla 6.8 resume los resultados de las últimas pruebas en las cuales se llevó a cabo la compensación térmica por software. Las pruebas tuvieron una duración de 4 y 5 h, con una variación de temperatura de 13° y 10°C respectivamente. Además también se comprobó cómo podía afectar a la medida final un incremento del tiempo de respuesta. El máximo error que se cometió fue de 0.09 upH. Si por el contrario no se aplica la compensación térmica el error puede llegar a ser de 0.112 upH. Debe destacarse que el método de compensación evita el estudio previo de la variación de las derivas temporales con la temperatura donde puede encontrarse una variación de 1 a 4 mV/h y sus valores intermedios.

En la figura 6.15 se representan las gráficas que permiten reproducir el comportamiento del sensor durante la prueba. En primer lugar se representa el pH medido (por el electrodo de pH, por el sensor sin aplicar la compensación térmica y aplicando la compensación térmica), la variación de la temperatura, la señal de control V_c y por último el error relativo (con y sin compensación térmica). Analizando la variación térmica junto con la tensión de control V_c se verifica el correcto funcionamiento de la compensación tal como se explica a continuación.

El sensor estudiado trabaja en la zona de polarización que corresponde a un coeficiente de temperatura negativo por ello su comportamiento es el siguiente:

Si

$$T \uparrow \Rightarrow V_{gs} \downarrow$$

Si

$$T \downarrow \Rightarrow V_{gs} \uparrow$$

Así pues, para compensar el decremento de la respuesta del sensor, consecuencia del aumento de temperatura, es necesario que V_{ds} disminuya. La tensión de polarización aplicada al sensor, disminuye sólo si la tensión de control (V_c) disminuye puesto que se provoca un decremento de la corriente que circula por R_x (bloque de control de la tensión de polarización). Si se observa la gráfica correspondiente a V_c , figura 6.15, se comprueba que efectivamente dicha tensión varía decrementando su valor tal como se esperaba.

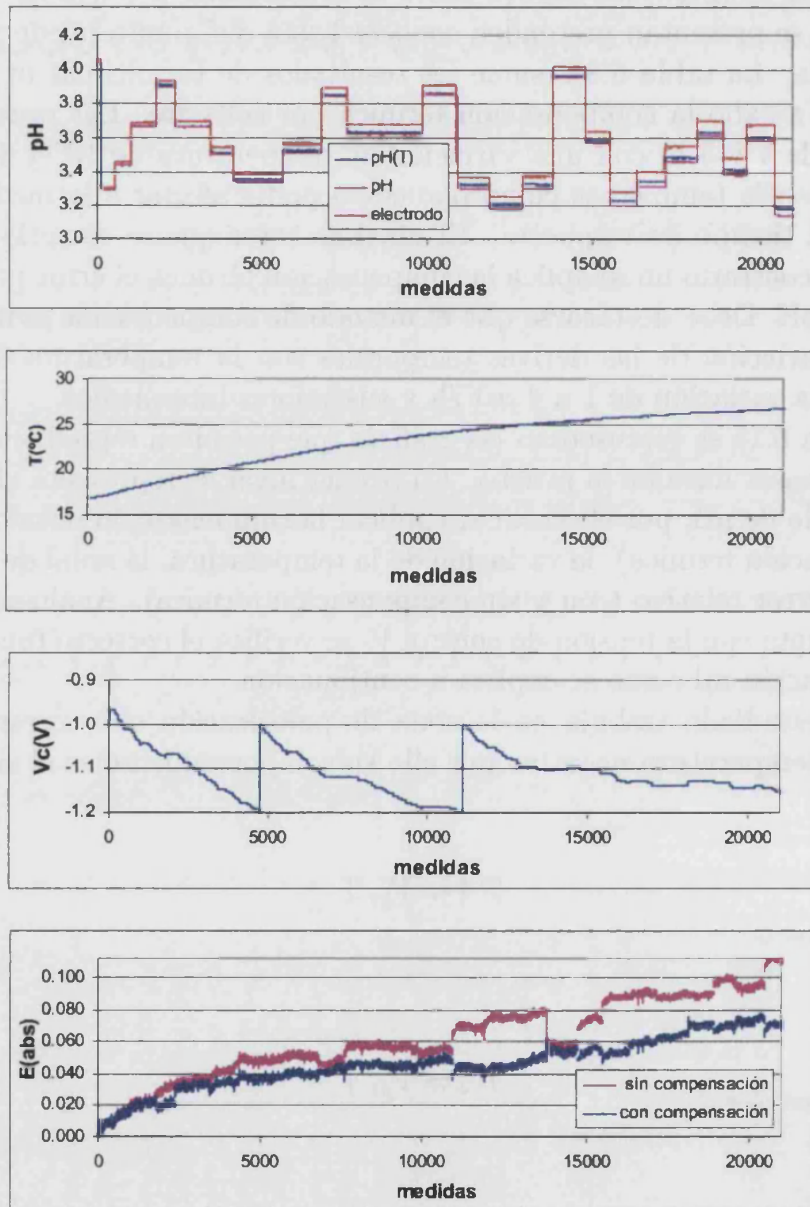


Figura 6.15: Representación temporal de la respuesta del sensor, con y sin compensación térmica, del electrodo de pH, de la tensión de control V_c y el error absoluto, con y sin compensación térmica.

6.3. Instrumento virtual aplicado a la medida de pH.

pH	t(h)	t(min)	τ (s)	E_{abs} (pH)	$\Delta T(^{\circ}C)$
3-4	5	5-30	40	0.07	10
3-4	4	3-14	60	0.09	13

Tabla 6.8: *Error absoluto compensado cuando se produce un variación de temperatura de 10° C y 13° C, isfet 1500-11-170.*

6.3 Instrumento virtual aplicado a la medida de pH.

El software constituye una herramienta muy potente para desarrollar sistemas de instrumentación virtual. Su uso ha permitido desarrollar los programas pertinentes para llevar a cabo las diferentes pruebas de caracterización sobre los sensores. En este apartado se presenta brevemente el programa desarrollado que implementa un instrumento virtual aplicado a la medida de pH. Los datos experimentales, al igual que en los programas presentados en el capítulo 3, quedan almacenados en un histórico

Pueden desarrollarse programas muy variados y complejos dependiendo de los requisitos que deban cumplirse, es decir; se pueden añadir alarmas, rangos máximos y mínimos, tiempo que debe transcurrir entre medidas, etc... No obstante, en este caso, se ha pensado en un instrumento que visualice de modo continuo las siguientes variables: sensibilidad, temperatura, V_c o tensión de control, V_{gs} o respuesta del sensor y el pH equivalente. Dicho instrumento ha sido pensado únicamente para realizar medidas en el laboratorio, concretamente para la primera aplicación estudiada. El modo de realizar la medida debe ser lo más repetitivo posible con el fin de garantizar la exactitud de las medidas. La figura 6.16 muestra el panel frontal del programa desarrollado. Tanto las subrutinas como los paneles frontales del programa desarrollado que implementan el instrumento virtual se muestran en el Anexo B.

En el método o protocolo de medida se siguen las siguientes etapas:

- 1º Al pulsar el botón de inicio el programa muestra un mensaje pidiendo que se sumerja el sensor en una solución de pH7.
- 2º El sensor permanecerá sumergido en la misma solución durante 1 min con polarización fija, 500 mV y 100 μA , sin aplicar la compensación.
- 3º Posteriormente se aplica la compensación, durante 3 min, y se toma la respuesta del sensor $V_{gs}(pH7)$.
- 4º Cuando transcurre 1 min, el programa muestra otro mensaje pidiendo que se cambie la solución de pH7 por otra de pH4.

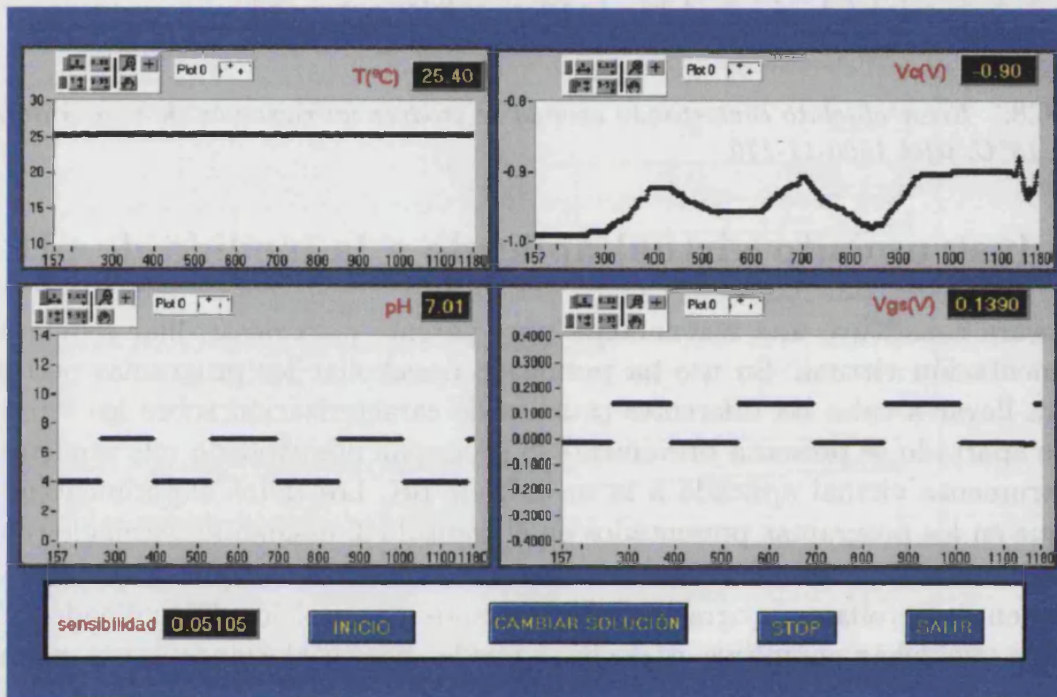


Figura 6.16: Panel frontal del pH-metro virtual.

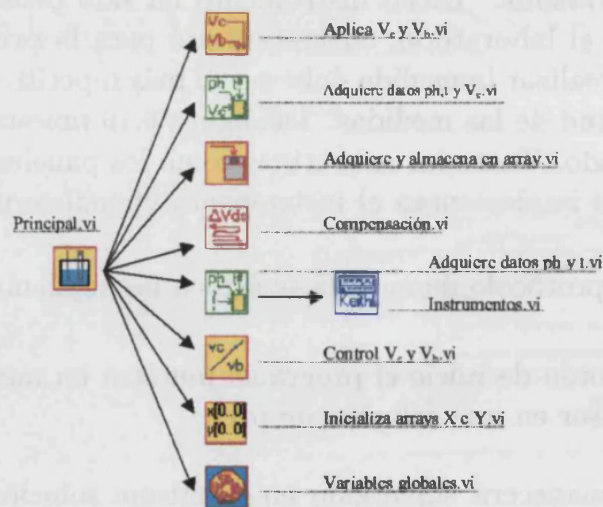


Figura 6.17: Diagrama jerárquico de las subrutinas que componen el pH-metro virtual.

6.4. Discusión

- 5° El sensor permanecerá sumergido en la misma solución durante 1 min. De nuevo el sensor se mantiene con polarización fija sin aplicar la compensación.
- 6° Posteriormente se aplica la compensación, durante 3 min, y se toma la respuesta del sensor $V_{gs}(pH4)$. Con los datos tomados hasta el momento se calcula la sensibilidad.
- 7° Los nuevos cambios de solución se provocarán de modo voluntario cuando se quiera realizar la medida de una nueva solución. El proceso va a ser exactamente el mismo que los anteriores, primero se tendrá el sensor a polarización fija durante 1 min para aplicar posteriormente la compensación.

El punto más importante en el proceso de medida, para garantizar un error pequeño, es que el cambio de solución, secado con papel, sea lo más repetitivo posible. De lo contrario el error cometido puede ser demasiado grande ya que la perturbación que se produzca en la respuesta será, con seguridad, diferente.

6.4 Discusión

Pueden establecerse distintos protocolos de medida así como el modo de llevarlos a cabo. En el trabajo que se presenta han sido estudiadas dos tipos de aplicación, en ninguno de los dos casos puede asegurarse la repetibilidad del método de medida y eso afecta necesariamente a los resultados obtenidos. Es evidente que un sistema FIA, donde la aplicación está controlada por completo, puede mejorarse la exactitud.

En la primera aplicación la manipulación del sensor provoca una perturbación en la respuesta del mismo que no siempre va a ser reproducible. Pero como aplicación de medidas en campo o en un laboratorio donde no se requiera una exactitud inferior a 0.1upH puede considerarse válido.

En la segunda aplicación, el método tampoco es totalmente repetitivo. Aunque no se manipula el sensor el hecho de introducir el ácido o la base manualmente puede afectar a la respuesta del sensor. Por ejemplo: no siempre se introduce el ácido o la base en el mismo punto ni el volumen del líquido es constante y en consecuencia para alcanzar la homogeneidad de la mezcla se requerirá más tiempo. A pesar de los problemas mencionados debe resaltarse la importancia de los resultados experimentales. Éstos verifican la posibilidad de llevar a cabo medidas absolutas de precisión, hasta ahora impensables, sin realizar un estudio previo de las derivas temporales del sensor y la influencia de la temperatura.

Aunque los resultados obtenidos para los sensores estudiados no pueden generalizarse en su totalidad a todos los sensores químicos de estado sólido, sí pueden resumirse una serie de condiciones que establezcan las pautas a seguir para conseguir un correcto acondicionamiento de la señal, con la finalidad de realizar medidas absolutas. Así pues puede concluirse que:

-En primer lugar deben conocerse cómo son las derivas temporales para una solución determinada y aplicar el método de compensación. Si se consigue una señal estable, independientemente del tiempo, el siguiente paso es conocer la influencia de la temperatura para una concentración determinada. De nuevo aplicar la compensación para comprobar si es posible mantener la respuesta estable frente a variaciones de temperatura.

-En segundo lugar debe realizarse un estudio del tiempo de respuesta para todo el rango de pH, a temperatura constante. Si éste varía en función del pH, debe establecerse un compromiso entre la aplicación y la exactitud que se requiera.

-Al igual que en el caso anterior, va a ser la aplicación a la que se destine el sensor, así como el método de medida quien determine la necesidad de tener en cuenta la dependencia térmica. Generalmente sería conveniente considerarla en aplicaciones que requieran mucha precisión, no obstante este tipo de aplicaciones se realizan en laboratorios donde la temperatura permanece prácticamente constante. Por ejemplo, en el caso de analizar el pH de la sangre, éste está comprendido en el intervalo [6, 8], si se produce una variación de temperatura de 5°C significaría que la sensibilidad se modificaría aproximadamente en $1mV/pH$. El error que podría cometerse en este caso sería de 0.001upH, considerando una sensibilidad inicial de $52mV/pH$.

En cambio para la primera aplicación no tiene sentido pensar en una compensación térmica puesto que el propio método de medida provoca una perturbación en la respuesta que hace imposible encontrar una relación totalmente lineal de la respuesta del sensor y la temperatura.

Capítulo 7

Memfets

Este capítulo presenta los resultados experimentales que permiten conocer el comportamiento general de los sensores de estado sólido conocidos como MEMFETs. Éstos se caracterizan, como se indicó en el primer capítulo, por añadir a la estructura básica de los ISFETs una membrana orgánica capaz de responder ante la presencia de determinados iones. Al igual que ocurrió con los sensores ISFETs, para optimizar el de los MEMFETs es necesario conocer sus características, es decir se requiere realizar un estudio riguroso que permita establecer las bases de su funcionamiento. En el presente capítulo no se pretende realizar un estudio con profundidad de los MEMFETs. No obstante, con la experiencia adquirida en el estudio de los ISFETs se lleva a cabo una caracterización preliminar de su comportamiento para al menos comprobar si existe la posibilidad de mejorar el método de acondicionamiento y realizar medidas absolutas. Así pues, en primer lugar se procede a la caracterización de los sensores, obtención de su curva de transconductancia, a continuación se estudian sus derivas temporales y finalmente su dependencia térmica. Para afirmar que existe la posibilidad de realizar medidas absolutas es necesario comprobar que el método de compensación implementado para los ISFETs es válido para los MEMFETs, verificando que en general se comportan del mismo modo. Por ello, el último apartado muestra los resultados experimentales de la aplicación del método de compensación frente a cambios de temperatura.

7.1 Membrana selectiva

Aunque este tipo de sensor no se va a estudiar con profundidad se ha creído conveniente dar una breve descripción de cual ha sido su desarrollo así como algunos de los inconvenientes más inmediatos.

Fueron Moss y sus colaboradores [1] quienes depositaron por primera vez sobre la puerta de un ISFET una membrana polimérica utilizada en ISEs (Ion Selective Electrode). La corriente de este nuevo sensor resultó ser sensible a la concentración

de iones potasio presentes en la solución. Tras el primer MEMFET, se han desarrollado dispositivos para un gran número de iones tales como sodio (Na^+), potasio (K^+), calcio (Ca^{2+}), magnesio (Mg^{2+}), plata (Ag^+), perclorato (ClO_4^-), amonio (NH_4^+), nitrato (NO_3^-), detergentes... También se han desarrollado dispositivos para la detección de gases como O_2 y CO_2 .

Así pues, este tipo de dispositivo integra dos tecnologías bien diferentes; la tecnología microelectrónica para la fabricación de circuitos integrados y la tecnología de materiales selectivos de iones para la fabricación de ISEs.

Las membranas poliméricas depositadas sobre la puerta del ISFET están constituidas básicamente por tres componentes:

Ionóforo. Es quien define la selectividad de la membrana. Su desarrollo se ha realizado principalmente para la detección de cationes, aunque también se ha utilizado en la detección de aniones y de especies neutras. El diseño de un receptor capaz de actuar selectivamente requiere una correcta combinación de las propiedades energéticas y estereoquímicas de una determinada arquitectura molecular. Por ejemplo, es necesario que el ionóforo presente una cavidad de tamaño y forma adecuada para la especie a reconocer, además de determinados grupos polares que favorezcan la formación reversible de un complejo con dicha especie. También es importante la presencia de grupos no polares que eviten la pérdida progresiva del receptor en la membrana.

Disolvente. Suele ser plastificante, modula la permeabilidad de la fase orgánica, además de ajustar la movilidad de los centros de coordinación de la membrana según su viscosidad, y de incrementar sinérgicamente los coeficientes de partición de un ion determinado. La elección del disolvente mediador adecuado es una etapa crítica en la preparación de la membrana.

Matriz. Es de naturaleza polimérica y debe caracterizarse por una elevada estabilidad mecánica, baja resistencia eléctrica e inercia química. La más utilizada es el PVC.

En algunos casos se utiliza un cuarto componente denominado aditivo de membrana. Se trata de sales iónicas de iones lipofílicos muy voluminosos que mejoran la respuesta del sensor. Los más utilizados en la determinación de cationes son el p-tetraclorofenilborato de potasio y el tetrafenilborato de sodio, que actúan como excluyentes de aniones, evitando así en la determinación de cationes la posible interferencia de aniones a concentraciones elevadas.

La técnica de recubrimiento de la puerta del sensor mediante la deposición de la membrana se basa en la adhesión física [1]. Esto hace que la membrana se despreque con el tiempo al ponerse en contacto con el electrolito y por ello representa un inconveniente importante, directamente relacionado con el tiempo de vida del sensor. Para mejorar su adherencia se han propuesto diversas soluciones [2] como son; la

7.2. Curva de transconductancia

utilización de resinas fotopolimerizables, añadir una capa intermedia de grafito o la modificación química de la superficie del dieléctrico de puerta con materiales como el parylene, acrilatos y derivados de silanos enlazados de forma covalente. Éstos sirven para enlazar de forma covalente [3] la membrana sensora con la puerta del ISFET para aumentar su adherencia.

Además de los problemas de adherencia hay que considerar un problema adicional. El potencial de la interfase entre la membrana y el aislante de puerta puede ser inestable o verse afectado por cambios en el pH. En la Universidad de Twente [2] se han desarrollado unos nuevos dispositivos, éstos incluyen una capa de hidrogel entre la membrana y el aislante de puerta. Esta nueva capa se caracteriza por contener una solución tamponada con una concentración fija de iones a medir. De este modo se mantiene constante el potencial entre el aislante de puerta y la membrana, independientemente de las variaciones de concentración y de pH.

Por todo lo expuesto es evidente que se trata de un sensor que todavía debe ser objeto de estudio ya que su mejora puede llevar a extender su uso en multitud de aplicaciones. De igual modo no puede generalizarse su comportamiento, cada membrana puede dar lugar a comportamientos distintos y consecuencia directa de ello es su influencia en el acondicionamiento electrónico.

7.2 Curva de transconductancia

Cuando se trabaja con MEMFETs parece lógico pensar que el tiempo de respuesta va a ser mayor ya que se está introduciendo una nueva capa entre el electrolito y el dieléctrico. No obstante, las curvas de transconductancia se han obtenido bajo las mismas condiciones de trabajo y tiempos de espera que los isfets sin observar cambios aparentes en su comportamiento. El protocolo seguido es el siguiente:

- 1º El sensor se hidrata durante 10 min sumergiéndolo en NaCl o KCl $10^{-3}M$, dependiendo del tipo de membrana.
- 2º Se conecta al circuito para obtener la curva de transconductancia, variando la corriente de polarización y manteniendo la tensión de polarización constante. Cada vez que el circuito produce una variación en la corriente de polarización el programa espera 1 s antes de adquirir la respuesta del sensor.

La figura 7.1 ilustra las curvas de transconductancia características de los tres sensores estudiados en este capítulo, todas ellas corresponden a una solución $10^{-3}M$. Puede comprobarse cómo a pesar de pertenecer a un mismo proceso de fabricación y hornada se caracterizan por tener distinta tensión umbral. Esta diferencia en su tensión umbral no es importante en la aplicación del sensor puesto que la variación de concentración, en este caso concentración de iones sodio, equivale a una variación

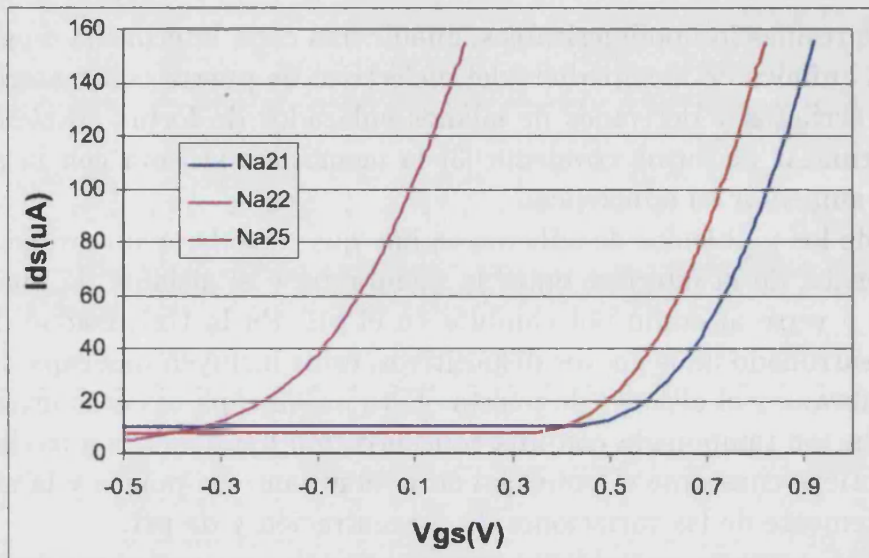


Figura 7.1: Curvas de transconductancia de tres memfets fabricados en el misma hornada (1233-8-XX) en una solución $10^{-3} M$ de NaCl, tensión de polarización 500 mV.

de la tensión de respuesta del sensor y ésta es independiente de su tensión umbral. La gráfica 7.2 muestra las curvas de transconductancia de dos sensores ante soluciones de distinta concentración, en ellas se pone de manifiesto el desplazamiento de la tensión umbral dependiendo éste de la concentración de iones sodio. Su comportamiento, a priori, es exactamente igual al de los ISFETs.

El método de compensación aplicado a los ISFETs requiere modificar la tensión de polarización con el fin de mantener la respuesta del mismo dentro de un pequeño rango de variación, dependiendo de la variación de su respuesta en una solución de concentración constante. Por ello, se necesita conocer cómo varía la respuesta del sensor, manteniéndolo sumergido en una solución de concentración constante, cuando se somete a cambios en la tensión de polarización.

En la figura 7.3 se aprecia cómo varía la respuesta en tensión del sensor de tal modo que puede forzarse un incremento o disminución de la misma dependiendo de la polarización en tensión a la que se someta el sensor. Precisamente ésta es la base del método de compensación aplicado en los ISFETs y como consecuencia de ello se puede suponer que dicho método, propuesto para los ISFETs, sea igualmente válido para los MEMFETs. Ahora bien, encontrar cuál es el modo más adecuado de realizar la compensación no es inmediato, se requiere estudiar con mayor profundidad su respuesta (tiempo de respuesta frente a cambios en las condiciones de polarización, ΔV_c adecuada para generar un ΔV_{gs} pequeño que mantenga la respuesta dentro de un pequeño rango, estudiar cual es el menor rango de variación de la respuesta...).

Aunque el comportamiento observado es el adecuado para utilizar la compensación ésta no se puede aplicar sin más. Deben conocerse algunas características

7.2. Curva de transconductancia

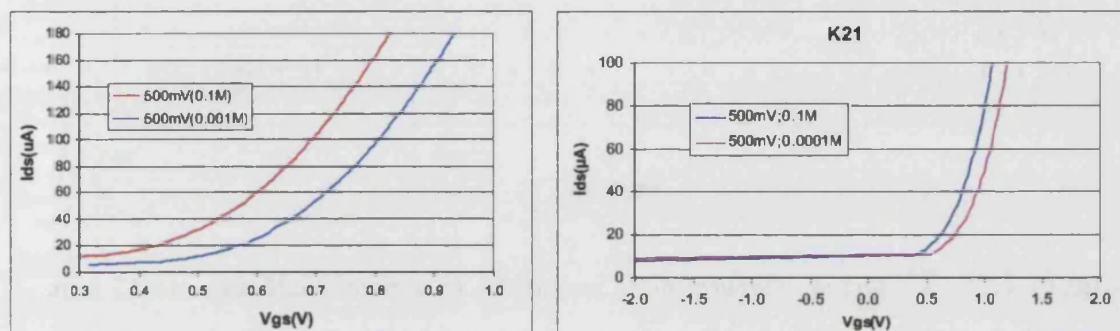


Figura 7.2: Desplazamiento de la tensión umbral del sensor Na25 (izquierda), correspondientes a concentraciones $10^{-1}M$ y $10^{-3}M$ de NaCl, y del sensor K21(derecha), correspondientes a concentraciones $10^{-1}M$ y $10^{-3}M$ de KCl.

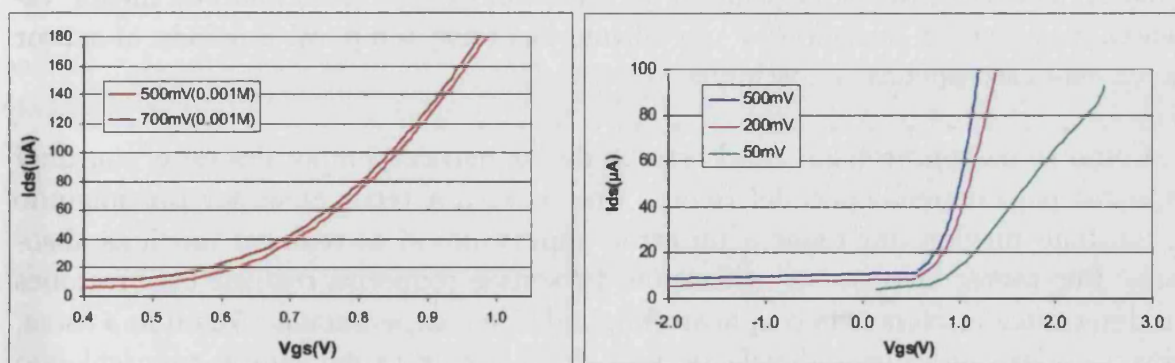


Figura 7.3: Dependencia de la tensión de respuesta de los sensores Na25 (izquierda) y K21(derecha) frente a distintas tensiones de polarización, manteniendo la concentración de la solución constante.

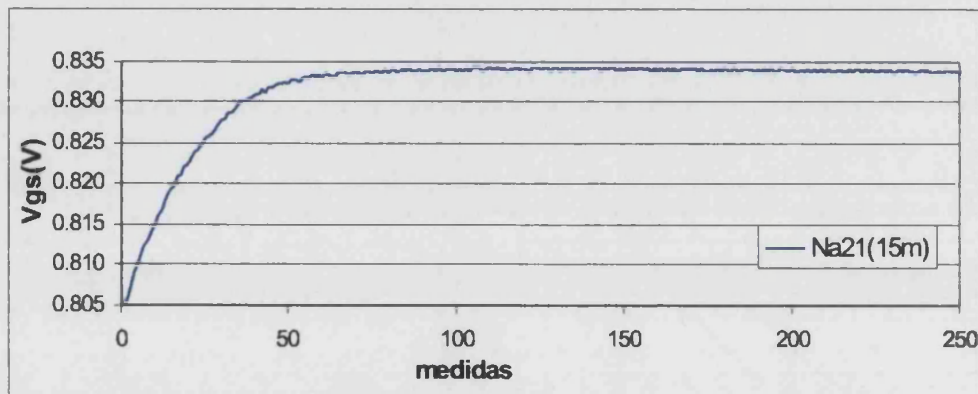


Figura 7.4: Variación temporal de la respuesta del sensor Na21 durante 15 min.

adicionales de su comportamiento como pueden ser las derivas temporales y la dependencia térmica de la respuesta del sensor, éstas se presentan en los apartados posteriores.

7.3 Derivas temporales

En la figura 7.4 puede observarse la variación temporal de la respuesta de uno de los sensores. Si se compara esta gráfica con las obtenidas para los ISFETs se deduce que este tipo de sensores se estabiliza con mayor rapidez y que las derivas temporales asociadas al mismo son prácticamente despreciables. De todos modos el comportamiento general de la respuesta del sensor sigue siendo el mismo, es decir, se distinguen tres tramos; el primero de variación rápida, el segundo de menor variación (y de menor duración) y por último la deriva temporal asociada al sensor que en este caso apenas se distingue.

Como se ha comprobado en el estudio de las derivas temporales éstas son muy pequeñas pero dependiendo del tiempo que se vaya a tener el sensor funcionando en continuo pueden dar lugar a un error importante si se realizan medidas absolutas. Por tanto, la correcta utilización del sensor requerirá realizar calibraciones con determinada frecuencia o aplicar el método de compensación. Añadido a éstas, debe considerarse la dependencia térmica de la respuesta del sensor, manteniendo la concentración constante.

7.4 Dependencia térmica

Las gráficas de la figura 7.5 muestran la variación de la respuesta del sensor frente a cambios suaves de temperatura, barriendo un intervalo de 11°C. En ellas se aprecia cómo la respuesta del sensor varía hasta 5 mV. Como siempre ocurre, esta variación

7.4. Dependencia térmica

no puede considerarse a priori grande o pequeña todo depende del tipo de aplicación y precisión requerida en la misma. Debe resaltarse el hecho de que los resultados experimentales mostrados no permiten establecer qué tipo de coeficiente térmico caracteriza al sensor. En el caso de los ISFETs, bajo las condiciones de polarización de 500 mV y 100 μA , se caracterizaban por tener un coeficiente térmico negativo. En cambio si se observan los cuatro intervalos en los que se han dividido las gráficas de la figura 7.5 no se puede establecer un coeficiente térmico. Por tanto, encontrar un parámetro o coeficiente que sea capaz de compensar la variación de la respuesta, por software, no es inmediata.

Analizando con mayor detalle lo que ocurre en el segundo intervalo(B), dividido a su vez en dos subintervalos, se observa cómo la temperatura aumenta pero la respuesta del sensor en un primer momento tiende a disminuir para posteriormente incrementarse. Este mismo comportamiento se observa en los restantes intervalos y además se ha reproducido en otro sensor (Na25). Este es un problema añadido para llevar a cabo un acondicionamiento correcto de la señal puesto que si debe realizarse algún tipo de compensación térmica no es posible establecer el factor correctivo a menos que se realicen multitud de pruebas experimentales que corroboren dicho comportamiento y que consideren todas las posibilidades, esto implica realizar un estudio riguroso y complejo del sensor. En este caso se ve con claridad la ventaja que ofrece la aplicación del método de compensación propuesto en este trabajo. Su aplicación implica evitar todas estas pruebas experimentales ya que no tiene en cuenta la temperatura. No obstante sí es necesario conocer cómo varía la sensibilidad del sensor con la temperatura ya que ésta en ningún momento se ve afectada por la aplicación de la compensación. De nuevo debe llegarse a un compromiso entre la aplicación del sensor, la precisión requerida y el método de medida.

La figura 7.6 muestra los resultados experimentales obtenidos del mismo sensor (Na21) aplicando el método de compensación, provocando una variación de la temperatura de 10°C. En ella se muestran tres gráficas en las que puede observarse la evolución temporal de la respuesta V_{gs} , la tensión de control V_c relacionada directamente con la tensión de polarización aplicada al sensor y la variación de la temperatura del electrólito. La máxima variación permitida en la respuesta del sensor mediante el software de control ha sido de $\pm 1mV$ obteniéndose resultados satisfactorios, es decir la respuesta del sensor se ha mantenido en todo momento en el intervalo $V_{ref} \pm 1 mV$. La segunda gráfica, tensión que controla las condiciones de polarización, indica cómo se ha modificado V_c para lograr la estabilidad dentro del rango preestablecido. Si la comparamos con la variación de la temperatura se observa cómo la variación de V_c no depende de la variación de temperatura, es decir un aumento de la temperatura no corresponde necesariamente a un aumento de V_c (intervalos B y C) o viceversa. Por tanto, se verifica que el nuevo método de medida permite acondicionar la respuesta del sensor sin tener en cuenta su dependencia térmica manteniendo la respuesta estable.

La figura 7.7 corresponde al protocolo de medida para conocer el tiempo de esta-

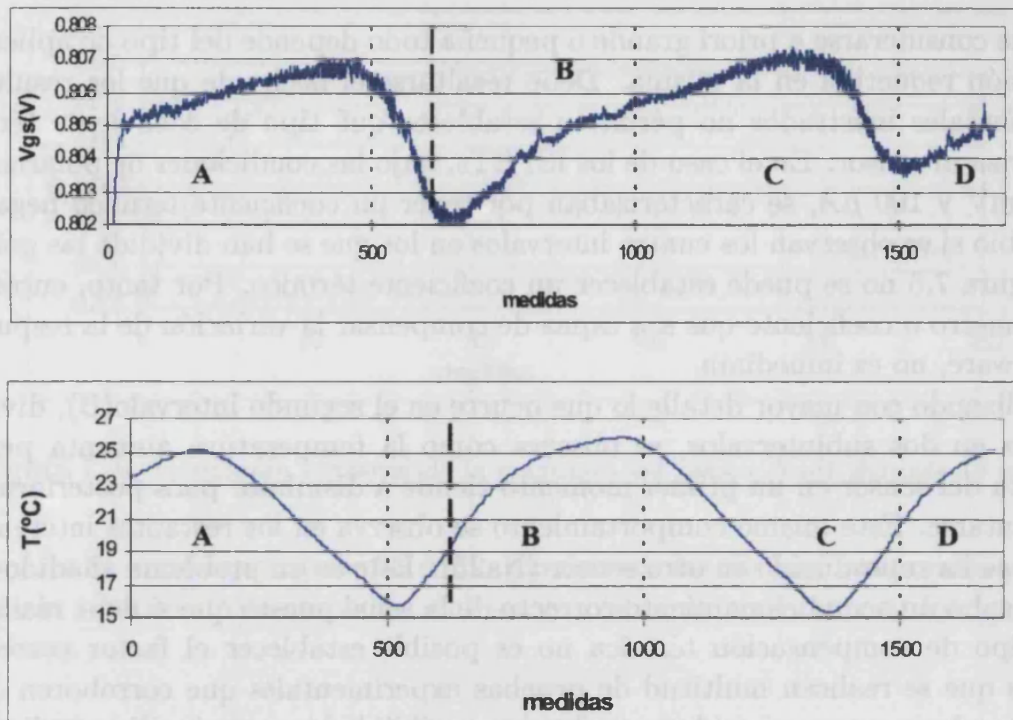


Figura 7.5: Variación de la respuesta del sensor Na25 frente a cambios progresivos de temperatura. Duración de la prueba, 90 min.

blecimiento cuando se extrae el sensor de la solución, manteniendo la concentración de iones sodio constante. El protocolo seguido tiene una duración mínima de 45 min y está constituido por las siguientes etapas:

- 1° Se hidrata el sensor en $\text{NaCl } 10^{-3}\text{M}$ durante 10 min.
- 2° Se polariza con 500 mV y $100 \mu\text{A}$ adquiriendo su respuesta cada 3.6 s.
- 3° Deja de polarizarse el sensor, se extrae de la solución durante 20 s aproximadamente. Se vuelve a introducir en la solución y se polariza de nuevo bajo las mismas condiciones de tensión y corriente. Se repite el mismo proceso 4-6 veces (zona A de la figura 7.7).
- 4° Deja de polarizarse el sensor, se extrae de la solución y se seca con papel. Permanece fuera de la solución aproximadamente 20 s. Se vuelve a introducir en la solución y se polariza de nuevo bajo las mismas condiciones de tensión y corriente. Se repite el mismo proceso 4-6 veces (zona B de la figura 7.7).

Puede observarse cómo las perturbaciones que se producen, al extraer los sensores de la solución, son menores si el se secan con papel y también necesita un menor tiempo de establecimiento. Generalmente el efecto de la perturbación desaparece transcurridos 2 min.

7.4. Dependencia térmica

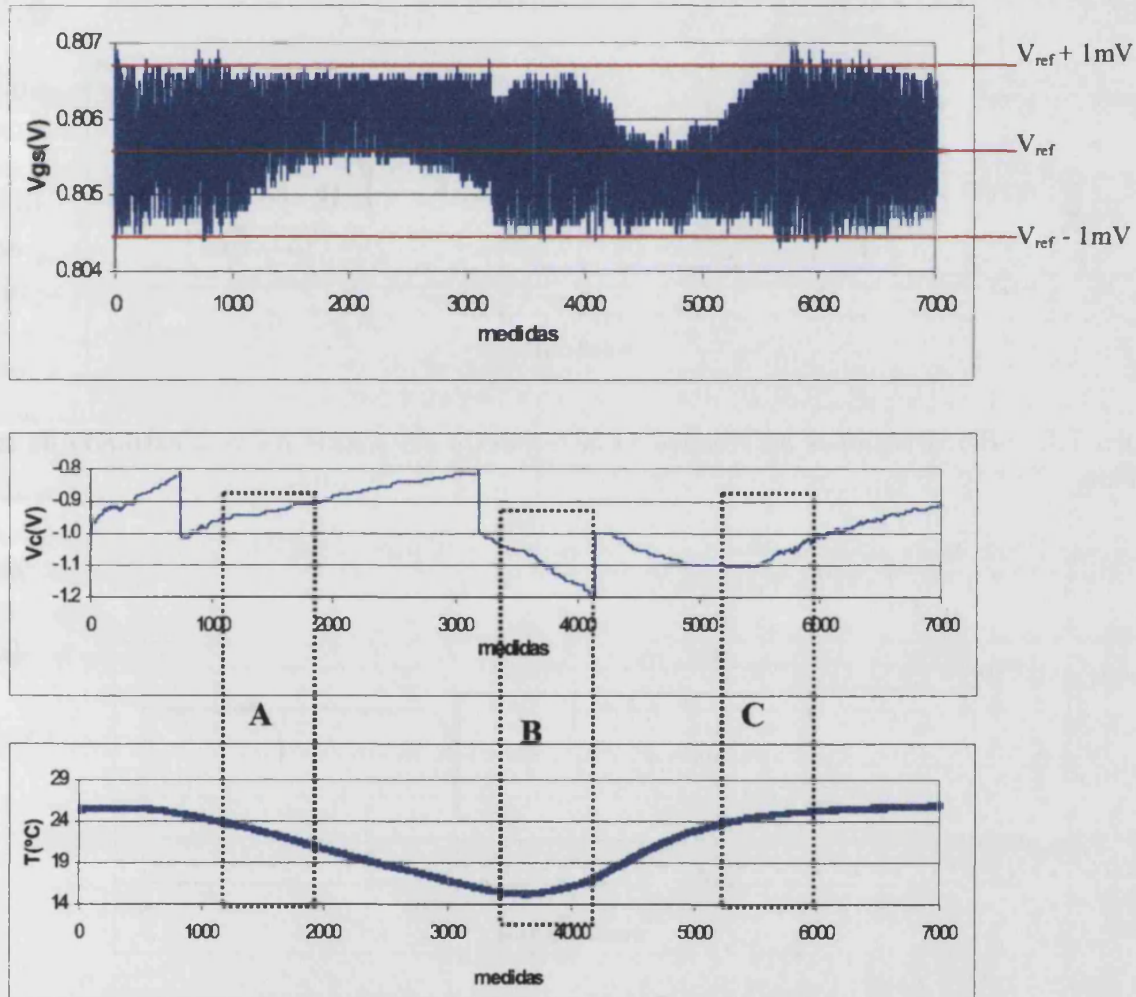


Figura 7.6: Respuesta del sensor, tensión de control V_c (modificación de la tensión de polarización) y variación térmica de la solución en la que se encuentra sumergido el sensor. Duración de la prueba, 20 min.

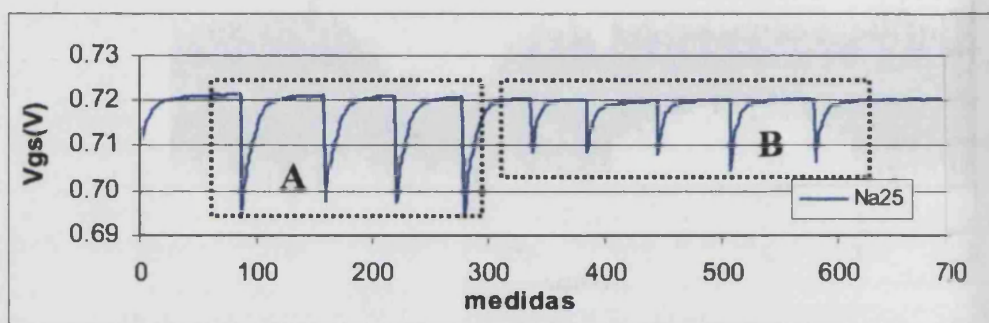


Figura 7.7: Perturbaciones observadas en la respuesta del sensor Na25 al extraerlo de la solución.

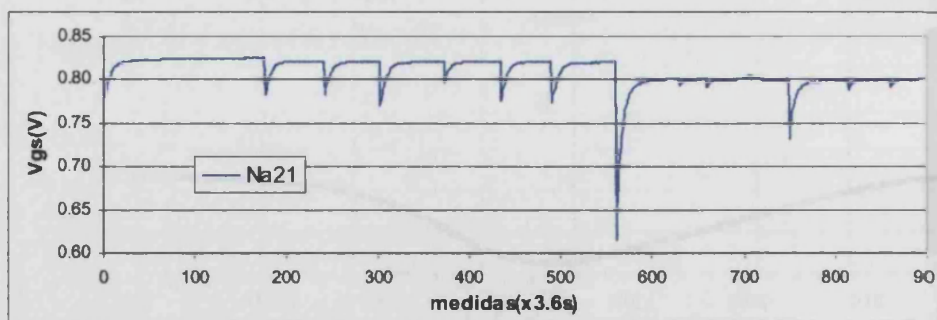


Figura 7.8: Perturbaciones observadas en la respuesta del sensor Na21 al extraerlo de la solución.

Por tanto, una vez más se pone de manifiesto la necesidad de conocer previamente el tipo de aplicación. De ese modo en la caracterización del sensor se estudiará su comportamiento considerando unas condiciones de trabajo muy concretas. Así pues, se determinarán con mayor facilidad las posibles limitaciones o ventajas en la utilización de los sensores.

7.5 Conclusiones

Como se ha comprobado experimentalmente, el comportamiento observado en los sensores MEMFETs tiene características similares a los ISFETs como son sus derivas temporales y su dependencia térmica. No obstante las derivas temporales son menores que en el caso de los ISFETs y el coeficiente térmico de su respuesta, V_{gs} , no puede definirse como positivo o negativo tal como muestran los resultados experimentales. Es decir, puede darse el caso que aunque la temperatura se incremente la respuesta del sensor disminuya en un primer momento y después tienda a aumentar y viceversa. Este comportamiento supone un inconveniente importante si quiere realizarse una compensación térmica de la respuesta del sensor.

Lo más importante es que el método de compensación presentado es válido para estos nuevos sensores. Así pues se plantea un nuevo estudio dedicado exclusivamente a este tipo de sensores. Y esto ocurrirá siempre que se quieran realizar medidas con un nuevo sensor. Aún así no basta con realizar el estudio de caracterización, es indispensable conocer el tipo de aplicación en la que se quiere utilizar, prueba de ello son los resultados mostrados en la figuras 7.7 y 7.8.

Además debe estudiarse de igual modo la dependencia térmica de la sensibilidad para determinar si se requiere realizar algún tipo de compensación.



Bibliografía

- [1] Moss, S.; Janata, J.; Johnson, C.: *Potassium On-sensitive Field-Effect Transistor*. Anal. Chem. 47(1975) 2238-2243.
- [2] Abdelhamid, E.: *Sensores químicos de estado sólido: isfets y memfets*. Tesis doctoral. Bellaterra (Barcelona), 1998.
- [3] Bataillard, P.; Clechet, P.; Jaffrezic-Renault, N.; Kong, X.; Martelet, C.: *The preparation of CHEMFET Selective Gates by Thin Silica Layer Grafting and Their Behaviour*. Sensors and Actuators 12 (1987) 245.

Bibliografia

Capítulo 8

Radiación

En este capítulo se muestra el efecto que produce la radiación emitida por los teléfonos móviles sobre los sensores estudiados. Aunque dicho efecto no formaba parte de los objetivos iniciales del trabajo se ha considerado importante mostrar cómo puede el uso de los teléfonos móviles modificar las características de los sensores. En primer lugar se presenta brevemente la importancia de las interferencias electromagnéticas. En segundo lugar se mostrarán los efectos observados sobre los sensores, consecuencia de la radiación electromagnética. En tercer lugar se indicará cómo eliminar o minimizar tal efecto y por último se plantearán algunas alternativas que podrían ayudar a eliminar o minimizar la influencia de la radiación electromagnética.

8.1 Efecto de las radiaciones electromagnéticas (EM) sobre componentes electrónicos

El espectacular incremento que ha experimentado en los últimos años el uso de equipos electrónicos, ha hecho que también haya aumentado la posibilidad de que unos equipos puedan interferir con otros debido a sus propiedades electromagnéticas.

Prácticamente todos los equipos con sus interconexiones están afectados por el problema de la compatibilidad electromagnética (EMC). En general el rango de frecuencias en el que hay que considerar fenómenos electromagnéticos es mucho más ancho que la banda de frecuencias del equipo en cuestión. Por ejemplo, un amplificador para HI-FI tiene una respuesta típica de frecuencia de 20 Hz a 20 kHz. Sin embargo si en su diseño no se tienen en cuenta los problemas de EMC, este equipo puede ser susceptible a interferencias por radiaciones externas.

Los problemas de interferencias electromagnéticas (EMI) pueden ser muy variados. Por ejemplo, el ruido eléctrico generado por el sistema de encendido de un automóvil produce interferencias en la radio, un robot puede ejecutar una acción fuera de control como consecuencia de una interferencia o, lo que es más grave, una

interferencia por radiación puede perturbar los sistemas de navegación y control de un avión. También en hospitales, especialmente en salas de observación, está prohibido el uso de los teléfonos móviles debido a las interferencias que generan con los distintos instrumentos. Por ejemplo, es posible que se esté aplicando un tratamiento diatérmico a 27 MHz en una habitación y al mismo tiempo, en un laboratorio próximo, pueda estar interfiriendo en el contador de un equipo de análisis de sangre que no esté protegido contra interferencias de alta frecuencia. Estos son algunos de los ejemplos que pueden encontrarse en la vida cotidiana.

En cualquier problema de EMC se distinguen tres elementos: la fuente del fenómeno electromagnético, un receptor que no funciona bien debido al fenómeno electromagnético y el camino que permite a la fuente interferir con el receptor. Generalmente, los problemas de EMC se resuelven identificando dos de estos elementos y eliminando o minimizando el tercero [1].

Las fuentes potenciales de problemas de compatibilidad electromagnética pueden ser los transmisores de radio, líneas de alta tensión, circuitos electrónicos... y en general cualquier cosa que utiliza o genera energía electromagnética. Los receptores incluyen los receptores de radio, circuitos electrónicos, personas... y en general cualquier cosa que utilice o sea capaz de detectar una radiación electromagnética.

Las comunicaciones constituyen la causa fundamental del alto índice de ocupación del espectro electromagnético. Esto hace que sea necesario considerar la radiación de fondo existente en el medio ambiente. Además, los usuarios que operan fuera de las frecuencias permitidas pueden dar lugar a serias interferencias con otros sistemas.

La solución de un problema de EMC no es fácil y puede tener distintas alternativas. En ocasiones el problema se puede resolver eliminando la fuente de interferencia, pero cuando esto no es posible se puede intentar eliminar el camino de acoplo o minimizarlo mediante apantallamientos, filtros o modificando el cableado del equipo o sistema.

8.2 Uso simultáneo sensores-móviles

Durante el estudio experimental realizado en el laboratorio se pudo observar cómo la utilización de los teléfonos móviles afectaba a los sensores sobre los que se estaba realizando algún tipo de estudio. Concretamente se comprobó en tres sensores (dos ISFETs y un MEMFET). De ellos uno dejó de funcionar tras utilizar el teléfono durante unos 15 min aproximadamente y en los dos restantes se pudo comprobar cómo su respuesta, tras utilizar el teléfono móvil menos de un minuto, dejó de ser estable aunque no por ello dejaron de funcionar. La solución más sencilla ante este problema consistía, al igual que ocurre en algunos lugares, prohibir el uso de los teléfonos móviles.

Ahora bien, ésta no es la solución más adecuada puesto que posteriormente se

8.2. Uso simultáneo sensores-móviles

comprobó que de igual modo su uso afectaba a los sensores incluso estando almacenados en seco y sin estar polarizados. Así pues, se convierte en una limitación importante que es necesario estudiar con mayor profundidad y poder establecer una serie de reglas que permitan garantizar su uso incluso con la utilización de la telefonía móvil.

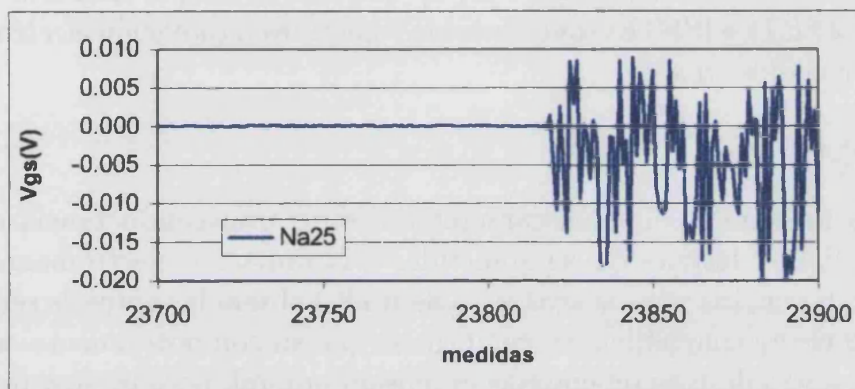


Figura 8.1: *Perturbación generada por el uso del teléfono móvil sobre la respuesta del sensor Na25 sometido a la prueba de estabilidad, aplicando el método de compensación.*

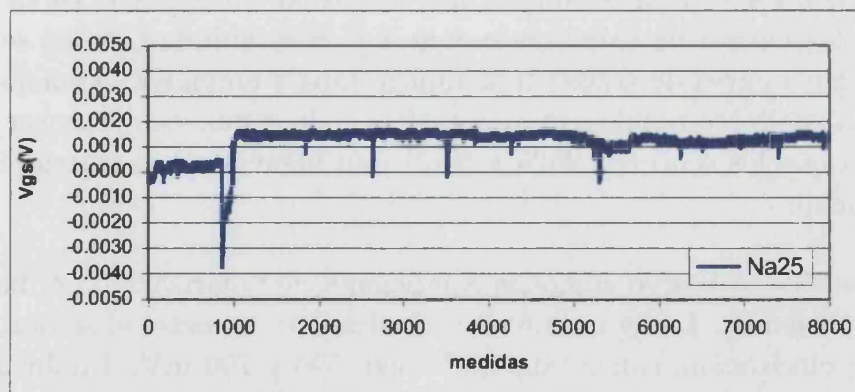


Figura 8.2: *Respuesta del sensor Na25 sometido de nuevo a la prueba de estabilidad aplicando el método de compensación tras haber sido afectado por la radiación electromagnética.*

La figura 8.1 muestra la respuesta de un MEMFET sometido a la prueba de estabilidad, aplicando el método de compensación, donde el último tramo corresponde al uso simultáneo de un teléfono móvil. Es evidente que en este caso se da por finalizado su uso puesto que se producen saltos de tensión que alcanzan los 20 mV. La figura 8.2 corresponde al mismo sensor cuando ya ha sido sometido al uso del teléfono móvil y al que se le aplica de igual modo el método de compensación.

Puede comprobarse cómo la estabilidad mejora, disminuyendo considerablemente los saltos en tensión, pero de ningún modo puede considerarse una respuesta fiable.

8.3 Sensores afectados

En este apartado se muestra cómo se ha modificado el comportamiento de algunos sensores, MEMFETs e ISFETs, que han sido sometidos a radiación electromagnética estando almacenados en seco.

8.3.1 MEMFETs

La figura 8.3 muestra las curvas características de transconductancia de los tres memfets estudiados después de ser sometidos a la radiación electromagnética, si se comparan con las curvas presentadas en la figura 8.4 obtenidas antes de ser sometidos a la radiación electromagnética, se comprueba que su comportamiento es anómalo. Se aprecia un ligero desplazamiento de su tensión umbral, pero la característica más evidente de su mal comportamiento se pone de manifiesto en la forma de la curva observada. De ellas, el MEMFET Na22 es el que muestra mayor evidencia de un mal comportamiento.

Otro modo de verificar su mal comportamiento es someterlos a la prueba de estabilidad, la figura 8.5 es un claro ejemplo del mismo, en ella se observa la relación directa entre las curvas de transconductancia y la estabilidad de los sensores. El sensor Na22, cuya curva de transconductancia daba a entender su comportamiento inestable, es la que corresponde a mayores saltos en la respuesta del sensor ($\Delta V_{gs} \pm 40$ mV) mientras que los sensores Na25 y Na21 dan lugar a saltos inferiores a 10 mV aproximadamente.

Por otra parte se observó cómo las condiciones de polarización podían afectar a la respuesta del sensor. La figura 8.6 es el resultado de someter el sensor a distintas tensiones de polarización, concretamente a 300, 500 y 700 mV. También se realizó la misma prueba pero con distintas concentraciones de electrolitos. Los resultados experimentales ponen de manifiesto que el sensor sigue respondiendo ante cambios de la concentración de iones sodio y además su respuesta se ve afectada por la tensión de polarización, es decir a medida que se incrementa la tensión de polarización aplicada se observa una mejora en su respuesta. Esta mejora aparece también cuando el sensor se somete a la prueba de estabilidad tal como se aprecia en la figura 8.7, a 300 mV de tensión de polarización se producen saltos en la respuesta del sensor que pueden alcanzar los 10 mV mientras que a 700 mV de tensión de polarización dichos saltos disminuyen considerablemente de modo que no llegan a alcanzar los 2 mV.

Este comportamiento no sólo afecta a los MEMFETs sino también a los ISFETs tal como se mostrará a continuación.

8.3. Sensores afectados

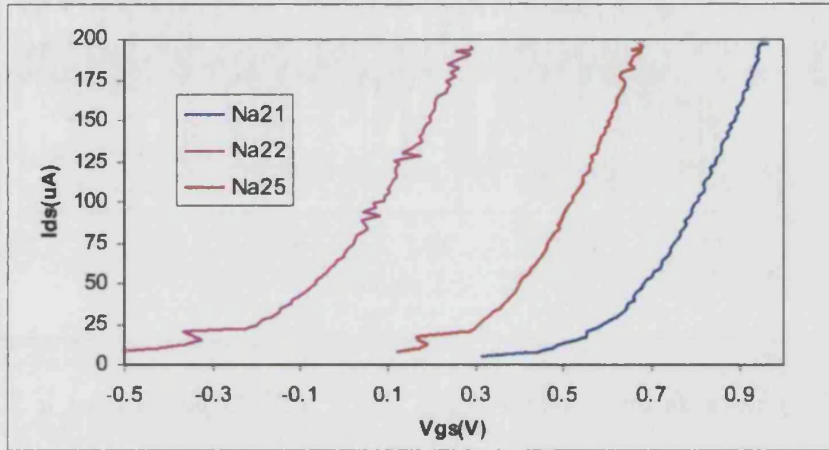


Figura 8.3: Curvas de transconductancia de los sensores Na21, Na22 y Na25 tras ser afectados, de modo involuntario, por el uso de un teléfono móvil.

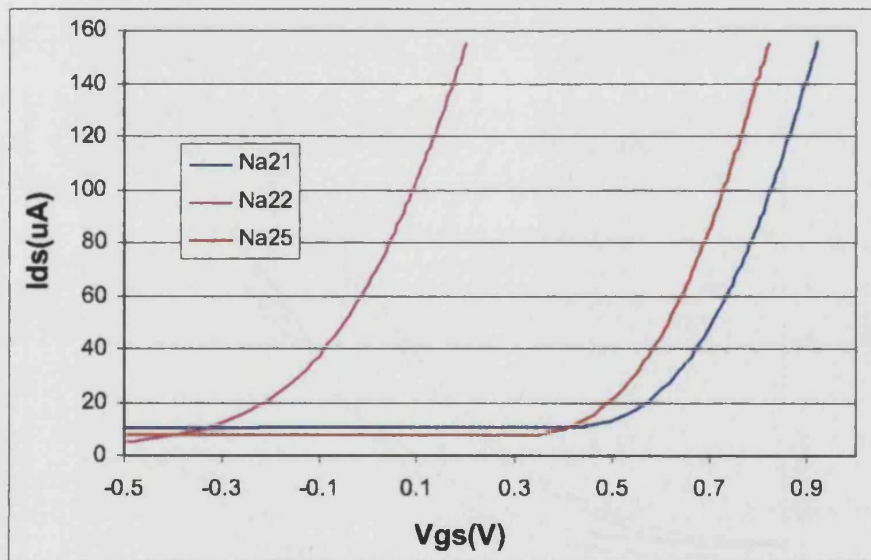


Figura 8.4: Curvas de transconductancia de los sensores Na21, Na22 y Na25 antes de utilizar el teléfono móvil.

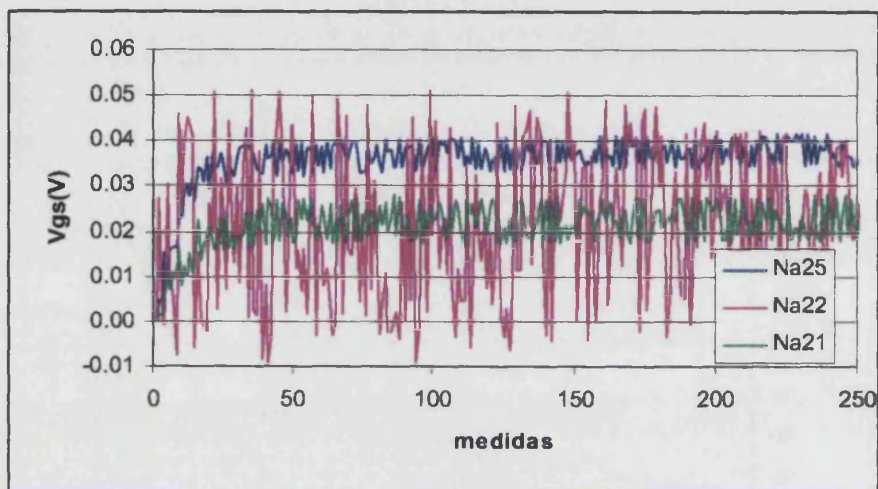


Figura 8.5: Respuesta de los sensores Na21, Na22 y Na25 polarizados a 300 mV y 100 μ A.

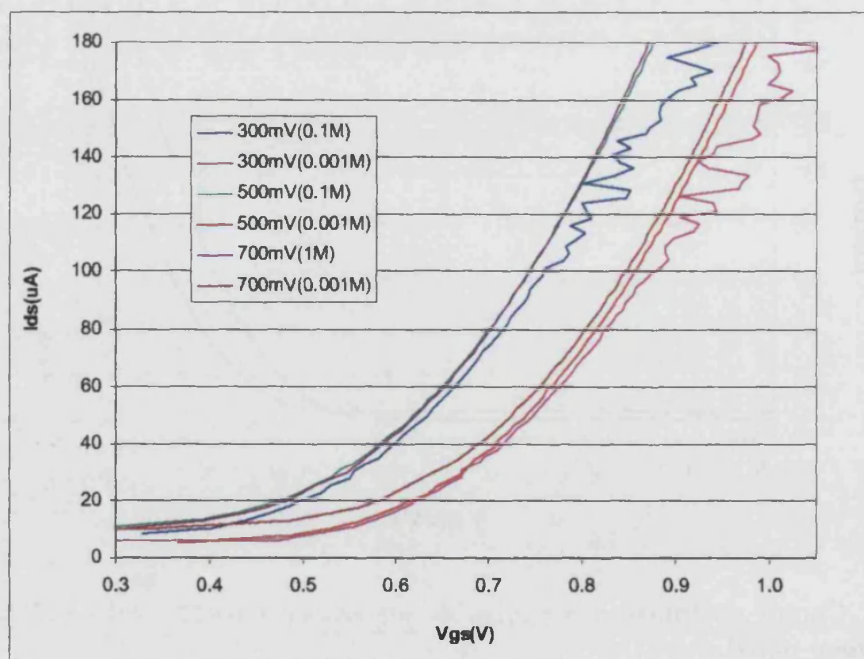


Figura 8.6: Curvas de transconductancia del sensor Na25 ante distintas concentraciones de NaCl y tensiones de polarización, 300 mV, 500 mV y 700 mV.

8.3. Sensores afectados

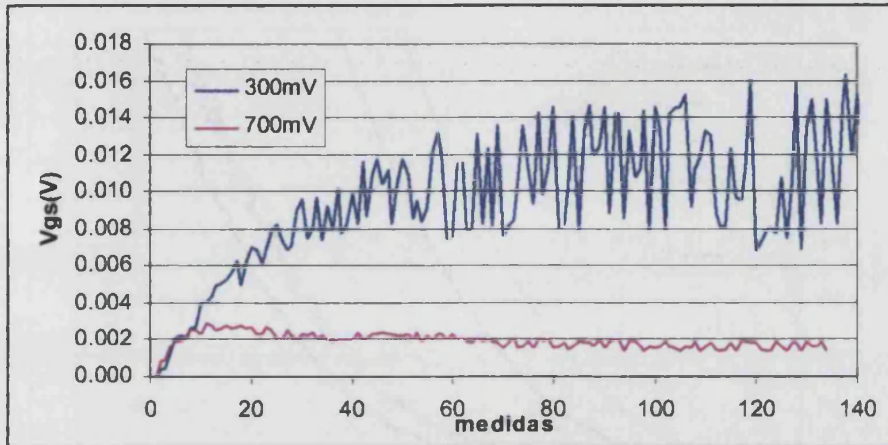


Figura 8.7: Respuesta temporal del sensor Na25 manteniendo la concentración de NaCl constante y modificando las condiciones de polarización.

8.3.2 ISFETs

Al igual que en el caso de los memfets y del mismo modo, tras un uso excesivo y no controlado de los teléfonos móviles, se observó que todos los ISFETs del laboratorio a pesar de estar almacenados en seco habían dejado de ser estables. No todos se vieron influenciados por igual, en algunos se observó una inestabilidad desmesurada mientras que en otros apenas se producían saltos de 1 ó 2 mV en su respuesta. La figura 8.8 es un ejemplo, en ella se muestra la respuesta de dos sensores (1500-11-176, 1233-12-130) sometidos a la prueba de estabilidad.

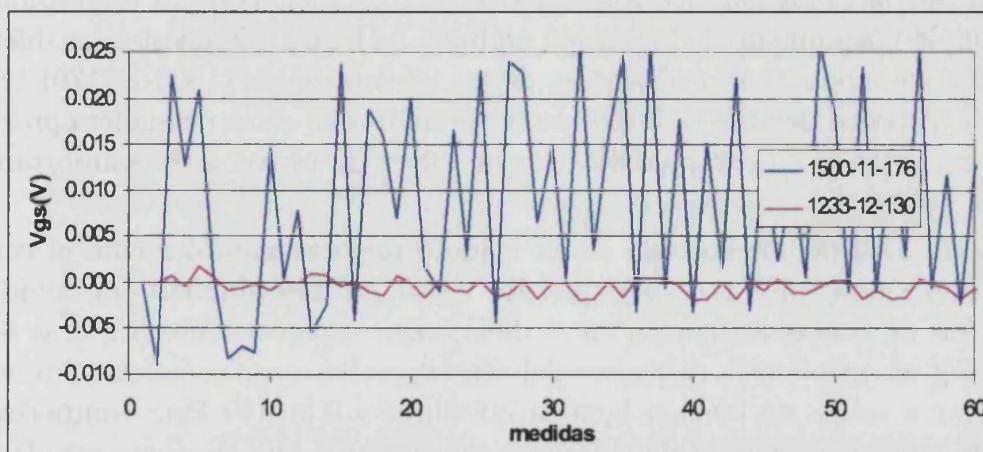


Figura 8.8: Respuesta de dos sensores ISFET sometidos a la influencia de la radiación electromagnética.

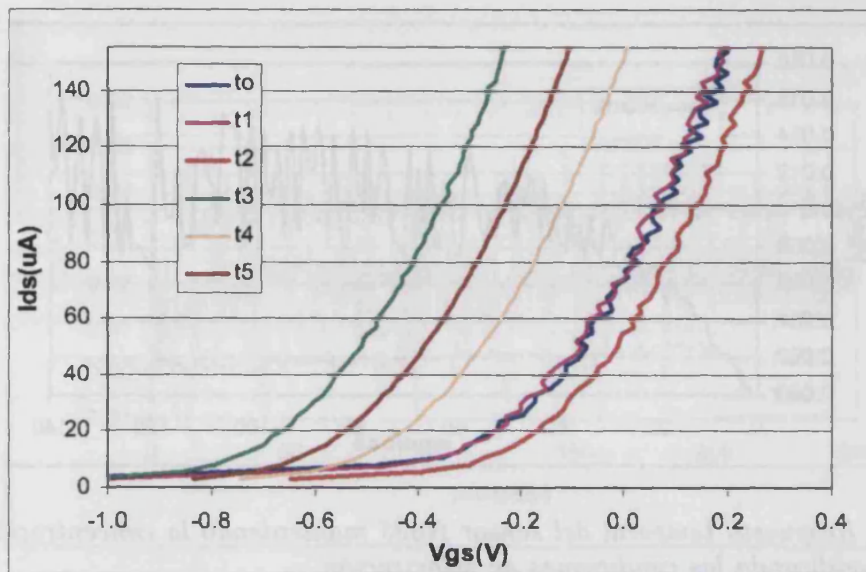


Figura 8.9: Curvas de transconductancia del sensor 1500-11-170 sometido a radiación electromagnética ($t_0 = 0 \text{ min}$, $t_1 = 1 \text{ min}$, $t_2 = 20 \text{ min}$, $t_3 = 30 \text{ min}$, $t_4 = 45 \text{ min}$, $t_5 = 60 \text{ min}$).

Durante el proceso de fabricación de los sensores se generan cargas atrapadas en el dieléctrico de puerta. Las cargas atrapadas provocan un desplazamiento de la tensión umbral y su efecto puede eliminarse, al igual que en la carga y descarga de memorias, mediante la irradiación de luz ultravioleta. Puesto que los sensores estudiados no habían sufrido ningún tipo de manipulación se pensó en que la causa de su mal funcionamiento podía deberse a cargas atrapadas en el dieléctrico de puerta generadas por la radiación electromagnética ya que además de la inestabilidad se observó un desplazamiento de la tensión umbral. La figura 8.9 muestra las diferentes curvas de transconductancia obtenidas de un mismo sensor (1500-11-170) tras ser sometido a distintos tiempos de irradiación. Se comprobó cómo de manera progresiva el sensor recuperaba su característica hasta volver de nuevo a su comportamiento inicial.

La figura 8.10 demuestra que se ha logrado mejorar notablemente el comportamiento del sensor 1500-11-170 y que por tanto, su inestabilidad era debida a la acumulación de cargas atrapadas en el dieléctrico. Como se observa, tras 60 min de radiación ultravioleta la respuesta del sensor vuelve a ser prácticamente estable dando lugar a saltos de tensión igual o inferiores a 0.5 mV. Este comportamiento permite aplicar el método de compensación y hacer que el sensor sea de nuevo operativo.

Del mismo modo aplicando la radiación ultravioleta, durante 1 h, a los sensores 1233-12-130 y 155-11-176 se recuperaron sus características como puede comprobarse

8.3. Sensores afectados

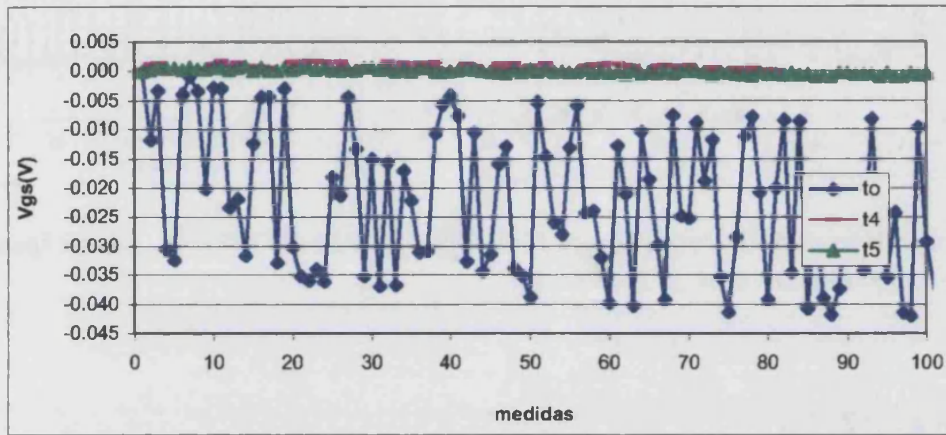


Figura 8.10: Estabilidad del sensor 1500-11-170 sometido a distintos tiempos de radiación ultravioleta ($t_0 = 0$ min, $t_4 = 45$ min, $t_5 = 60$ min)

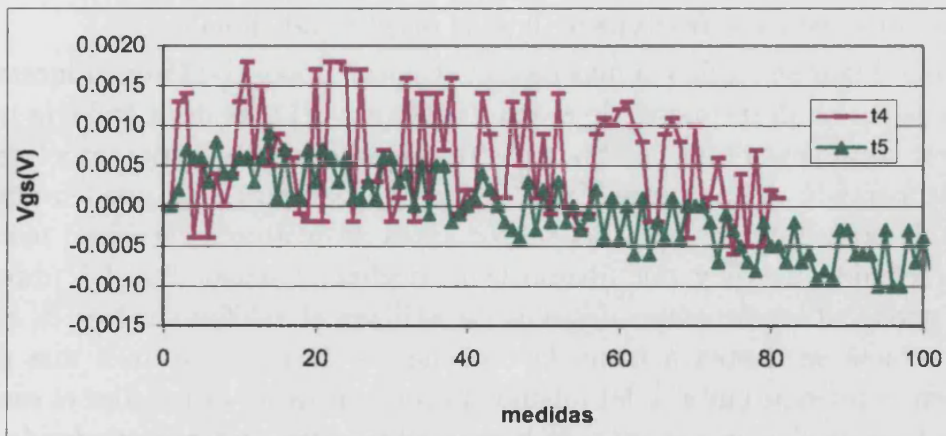


Figura 8.11: Estabilidad del sensor 1500-11-170 sometido a distintos tiempos de radiación ultravioleta ($t_4 = 45$ min, $t_5 = 60$ min)

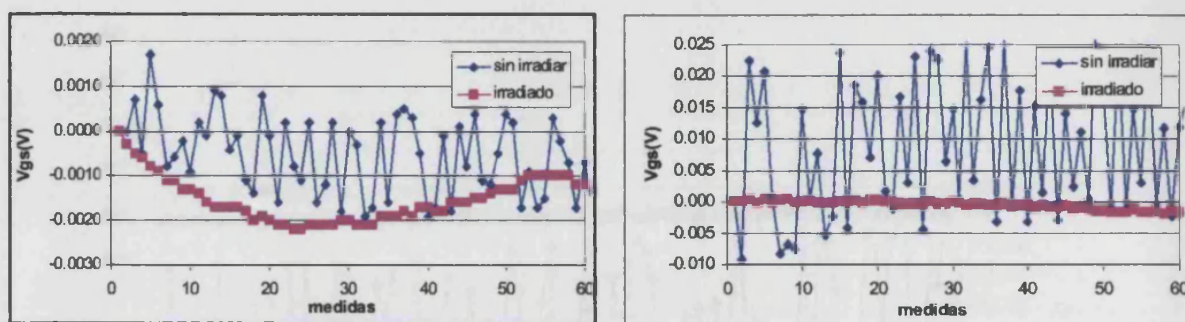


Figura 8.12: Respuesta de los sensores 1500-7-176 y 1230-12-130 sometidos a igual tiempo de radiación electromagnética.

en la gráfica 8.12.

Puede apreciarse cómo el sensor 1233-12-130 es de nuevo estable, saltos de tensión inferiores a 0.3 mV, mientras que el sensor 1500-7-176 todavía muestra una respuesta inestable, saltos del orden de 0.5 mV. Esta característica se observó en otros sensores sometidos al mismo tiempo de irradiación UV. Por tanto, se puede concluir que el tiempo de irradiación para conseguir una respuesta estable no va a ser siempre el mismo, éste dependerá de las cargas atrapadas que están directamente relacionados con la duración de la exposición del sensor al campo electromagnético.

Los resultados presentados hasta el momento fueron totalmente fortuitos, es decir se observó un mal funcionamiento en los sensores y se atribuyó al uso de los teléfonos móviles. Para verificar con seguridad que la radiación electromagnética era la causa de tal comportamiento se realizaron algunas pruebas adicionales.

En primer lugar se realizó la prueba con el sensor 1500-11-176 cuya inestabilidad provocaba saltos en la respuesta de ~ 0.5 mV, figura 8.12, es decir todavía no podía considerarse totalmente estable. Se utilizó el móvil durante 1 min con el sensor en seco y desconectado del circuito. En la gráfica de la figura 8.13 pueden observarse las curvas de transconductancia del sensor antes de utilizar el teléfono móvil, tras utilizar el teléfono móvil y por último tras irradiar el sensor con UV durante 55 min. Se puede observar cómo después de utilizar el teléfono móvil la curva de transconductancia se desplaza hacia la derecha, es decir se produce una pequeña variación en la tensión umbral del mismo. Por el contrario, al irradiar el sensor con UV se produce un desplazamiento de la curva hacia la izquierda quedando incluso por debajo de la curva inicial. Esto parece indicar que al iniciar la prueba el sensor todavía podía tener cargas atrapadas.

En la gráfica de la figura 8.14 se observa con mayor claridad cómo afecta a la estabilidad del sensor. Tras utilizar el móvil se aprecia cómo los saltos de tensión en su respuesta se incrementan ligeramente llegando a los 0.8 mV. En cambio cuando el sensor se irradia con UV la estabilidad mejora notablemente, es decir sigue existiendo

8.3. Sensores afectados

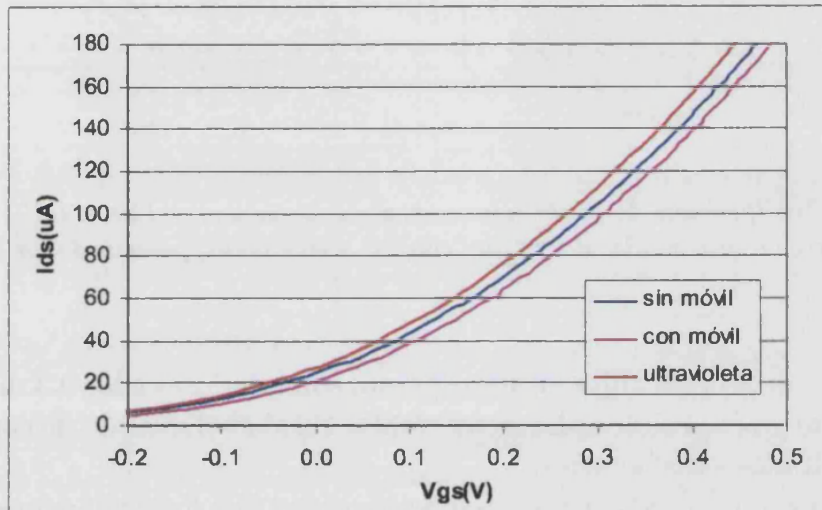


Figura 8.13: *Curvas de transconductancia del sensor 1500-11-176 sometido de manera controlada a la radiación electromagnética generada por el uso del teléfono móvil y tras someterlo a radiación ultravioleta.*

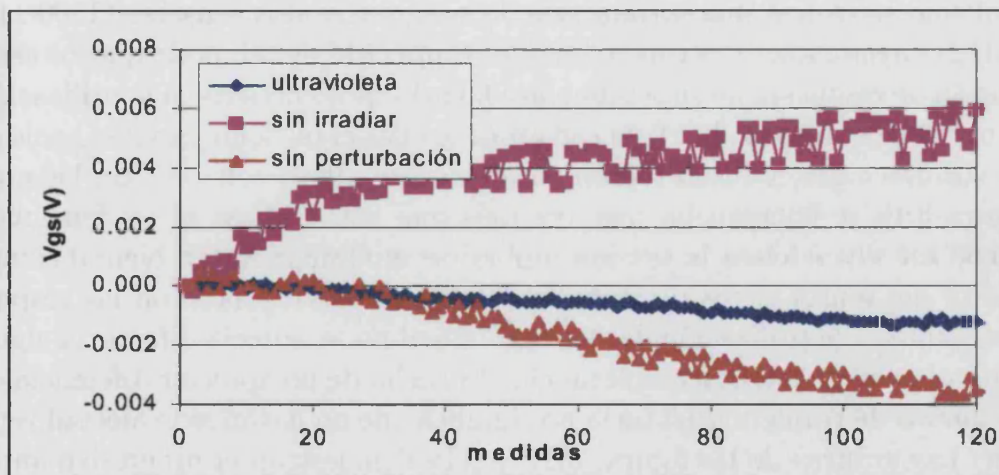


Figura 8.14: *Estabilidad del sensor antes de utilizar el teléfono móvil, tras ser utilizado y tras ser irradiado con luz ultravioleta.*

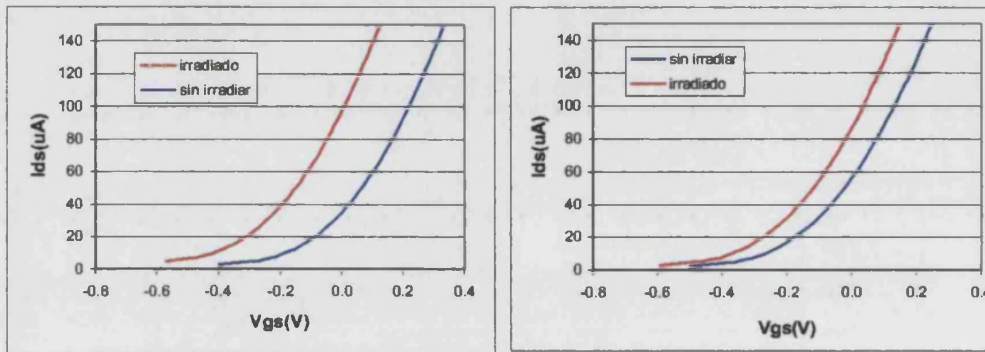


Figura 8.15: *Modificación de la tensión umbral de los sensores 1500-11-174(izquierda) y 1500-11-177(derecha) producida al irradiar con luz ultravioleta, polarizados a 300 mV.*

deriva pero los saltos observados en su respuesta son inferiores a los 0.3 mV. Con este comportamiento ya es posible aplicar con total seguridad el método de compensación y obtener resultados satisfactorios.

Usando el mismo procedimiento, se irradiaron con UV los demás sensores afectados por la radiación electromagnética para eliminar la presencia de cargas atrapadas. Las gráficas de la figura 8.15 corresponden a dos sensores (1500-11-174, 1500-11-177), en ellas se aprecia claramente cómo se modifica la tensión umbral cuando son irradiados con luz ultravioleta.

Por último se realizó una última prueba sobre otros dos sensores (1500-11-178, 1500-11-172) cuyas características se habían recuperado de tal modo que los cambios en su tensión de respuesta no superaban los 0.3 mV. Se sometieron a la utilización del teléfono móvil tres veces (a, b, c), en cada una de ellas el teléfono móvil se hacía sonar 20 veces sin descolgar, y luego fueron irradiados de nuevo con UV. En las gráficas de la figura 8.16 se comprueba una vez más que tras utilizar el teléfono móvil e irradiar con luz ultravioleta la tensión umbral se modifica. Ahora bien al comparar la respuesta del sensor antes de utilizar el teléfono móvil junto con las respuestas correspondientes a la utilización del teléfono móvil no se aprecia diferencia alguna si se considera la curva de transconductancia. El hecho de no apreciar diferencia en las distintas curvas de transconductancia no significa que no hayan sido afectados por la radiación. Las gráficas de las figuras 8.17 y 8.18 demuestran el progresivo aumento de la inestabilidad del sensor después de utilizar el teléfono móvil. Si se analizan los resultados de la figura 8.17 es evidente que la radiación electromagnética influye perjudicando la respuesta del sensor. La respuesta inicial, correspondiente a la curva de 300 mV, apenas presenta inestabilidad pero a medida que se utiliza el teléfono móvil la inestabilidad del sensor se va incrementando lentamente. Cuando el sensor se somete de nuevo a la radiación ultravioleta se reestablece su estabilidad.

Además, cuando se realizaron las mismas pruebas con el sensor 1233-12-142 se apreció un comportamiento diferente pero que en alguna ocasión, durante el

8.3. Sensores afectados

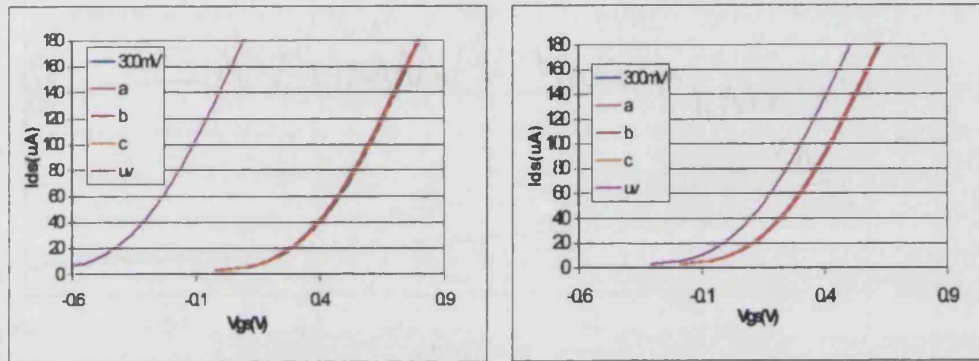


Figura 8.16: Modificación de la tensión umbral de dos sensores, 1500-11-178(izquierda), 1500-11-172(derecha), al utilizar el teléfono móvil y tras irradiar con luz ultravioleta, polarizados a 300 mV.

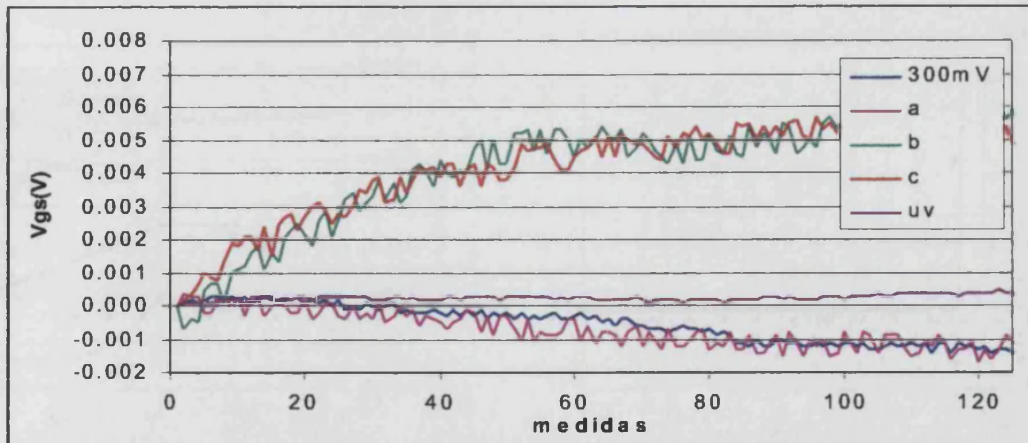


Figura 8.17: Estabilidad del sensor 1500-11-178 sometido a la radiación controlada de un teléfono móvil y tras ser irradiado.

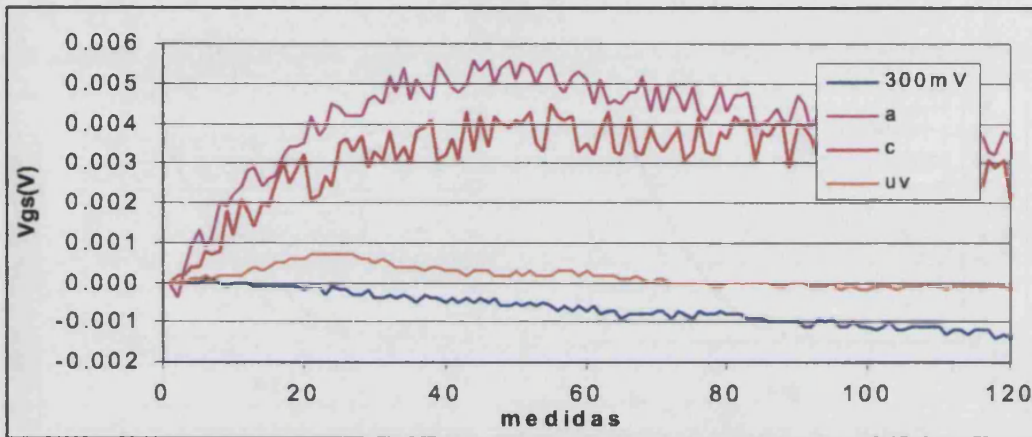


Figura 8.18: Estabilidad del sensor 1500-11-172 sometido a la radiación controlada de un teléfono móvil y tras ser irradiado.

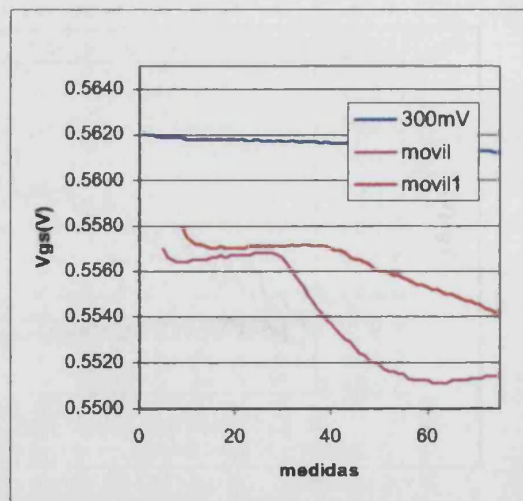
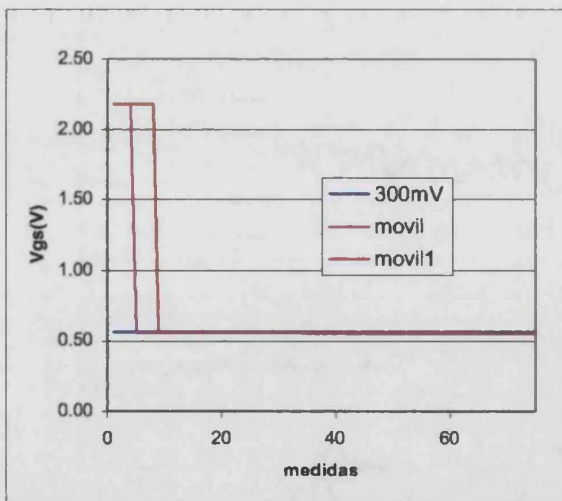


Figura 8.19: Modificación de la respuesta del sensor 1233-12-142 a medida que se somete a la radiación electromagnética de un teléfono móvil.

8.4. Discusión

estudio de las características del sensor, ya se había observado. A veces, cuando se establecían las condiciones de polarización, el sensor no respondía a tales condiciones manteniendo una tensión fija y una corriente distinta a la fijada por el circuito de polarización. Este efecto se atribuyó en un principio a posibles burbujas de aire en la puerta del sensor puesto que si se extraía de la solución o se agitaba generalmente respondía a las condiciones de polarización aplicadas por el circuito. Las gráficas de la figura 8.19 reproducen tal comportamiento con la salvedad de que a medida que se utiliza el teléfono móvil el sensor requiere un mayor tiempo de respuesta. Analizando la gráfica se aprecia cómo el sensor mantiene su respuesta a 2.2 V durante 20 s, después de utilizar una vez el teléfono móvil y después disminuye bruscamente a 0.55 V. Cuando se provoca una segunda perturbación con el teléfono móvil se comprueba que se vuelve a repetir el mismo comportamiento con la diferencia de que mantiene su respuesta a 2.2 V durante 40 s.

Por tanto, es posible que el comportamiento observado durante el estudio previo del sensor fuese provocado por interferencias electromagnéticas puesto que durante el estudio del sensor no tenía conocimiento del efecto de la radiación electromagnética sobre el mismo. No se tomó ningún tipo de precaución, sería necesario realizar más pruebas para verificar este efecto.

8.4 Discusión

A pesar de que no se ha realizado un estudio amplio sobre la influencia de la radiación electromagnética, sí pueden establecerse algunas hipótesis de partida que ayuden a comprender o abrir nuevas líneas de investigación para optimizar la utilización del sensor.

Las características más importantes para entender el efecto de la radiación electromagnética sobre los sensores son:

- El material de puerta del sensor es un dieléctrico ($Si_4N_3 + SiO_2$) [1, 2, 3].
- El nitruro de silicio es el material que se utiliza en la fabricación de memorias.
- La radiación que emiten los teléfonos móviles está comprendida en el intervalo 890-915 MHz, es decir pertenece al rango de las microondas [1].
- En general, la frecuencia de resonancia de las moléculas está en el rango de las microondas [2, 5].

Los resultados experimentales presentados en este capítulo verifican que la radiación electromagnética en el rango de las microondas genera cargas atrapadas en el dieléctrico de puerta. Su aparición hace que la tensión umbral se modifique y a su vez el sensor ofrezca una respuesta inestable.

Las microondas no tienen suficiente energía para arrancar electrones como es el caso de la luz ultravioleta pero sí pueden afectar a distintos materiales, dependiendo de su naturaleza, modificando sus propiedades. En este caso se trata de conocer el efecto que producen al incidir sobre un material dieléctrico. Las ondas electromagnéticas actúan sobre los dipolos del dieléctrico orientándolos y dando lugar a la aparición de un campo eléctrico. Si el dieléctrico no tuviese propiedades paraeléctricas cuando desapareciese el campo electromagnético los dipolos volverían a orientarse de modo aleatorio para conseguir una carga nula pero esto no ocurre así. Cuando desaparece el campo electromagnético se mantiene la perturbación y ésta no se elimina hasta que se irradia con luz ultravioleta.

Las ondas electromagnéticas afectan al dieléctrico de tal modo que se produce un efecto rectificador, es decir las microondas se convierten en una señal de muy baja frecuencia pudiendo considerarla como una carga estática. Esta carga queda almacenada hasta que se radia con luz ultravioleta.

Puesto que la perturbación generada es inevitable podría pensarse en apantallar el sensor para eliminar o minimizar dicho efecto. O en vez de considerar este efecto como una desventaja aprovechar sus propiedades para utilizarlo como sensor de microondas. Por tanto podría destinarse a una nueva aplicación si en trabajos futuros se encontrase la relación entre las ondas electromagnéticas y el efecto de éstas sobre el sensor.

8.5 Conclusiones

Como se puede ver por los resultados experimentales mostrados profundizar en este campo para obtener conclusiones fiables es motivo de una nueva investigación. No obstante, el estudio realizado abre las puertas para avanzar en un aspecto al que no se le había dado importancia hasta el momento. Su influencia no puede ser ignorada bajo ningún concepto. La solución al problema planteado más sencilla y drástica a la vez es impedir la utilización de los teléfonos móviles en las cercanías de los sensores, tal y como sucede en los aviones, pero es posible que no sea necesario llegar a tales extremos.

Aunque el estudio de las interferencias electromagnéticas es motivo de un nuevo trabajo de investigación es posible extraer algunas conclusiones a partir de las pruebas y resultados experimentales obtenidos. Las conclusiones pueden resumirse en los siguientes puntos:

- La utilización de los teléfonos móviles influye negativamente sobre los sensores provocando inestabilidad.
- El grado de inestabilidad depende del tiempo de exposición a la radiación electromagnética.
- La radiación ultravioleta permite recuperar las propiedades de los sensores.

8.5. Conclusiones

-El tiempo de irradiación necesario para eliminar la estabilidad dependerá de la cantidad de cargas atrapadas.

-Un modo de retardar la aparición de la inestabilidad puede ser la aplicación de una tensión de polarización relativamente alta, 500 ó 700 mV.

Bibliografía

- [1] Sebastián, J. L.: *Fundamentos de compatibilidad electromagnética*. Ed: Addison-Wesley, Madrid. ISBN:84-7829-026-5, (1999).
- [2] Rosenberg, H. M.: *The Solid State*. Ed.: Oxford University Press, New York. ISBN:0-19-851870-6, (1997).
- [3] Casas, J.: *Óptica*. ISBN:300-2448-4, (1985)
- [4] Eisberg, R.; Resnick, R.: *Física cuántica*. ISBN:968-18-0419-8, (1989)
- [5] Álvarez Santos, R.: *Materiales y componentes activos*. Ed: Ciencia 3, Madrid. ISBN:84-86204-41-0, (1992).

Bibliografía

Capítulo 9

Conclusiones

-Se han analizado diversos circuitos acondicionadores aplicados tradicionalmente en sensores ISFETs, bien para estudiar su comportamiento o bien para medir pH. Con la finalidad de facilitar y optimizar el acondicionamiento de los sensores se han propuesto dos nuevos circuitos, los cuales también han sido analizados. Los resultados derivados del análisis han permitido establecer una comparativa entre los diversos circuitos indicando sus ventajas y desventajas.

-Se han diseñado e implementado los nuevos circuitos de acondicionamiento propuestos, éstos son los que mayores ventajas aportan. Se caracterizan por su bajo coste, reducido tamaño, estabilidad y precisión del punto de operación del sensor así como su fácil automatización, hecho que garantiza la repetitibilidad de las medidas.

-Se han desarrollado los programas de control para automatizar el funcionamiento de ambos circuitos así como el almacenamiento en ficheros excel de los datos adquiridos experimentalmente. Es decir, se han implementado dos sistemas de instrumentación virtual.

-Se ha diseñado e implementado un circuito de caracterización simultánea para 8 sensores. Su implementación está plenamente justificada debido a las múltiples pruebas que deben realizarse sobre los sensores para caracterizarlos y el elevado tiempo que requieren. Disponer de un circuito de este tipo permitirá avanzar con mayor rapidez en su estudio. Como ejemplo se puede citar la prueba de estabilidad, cuando un sensor se somete a dicha prueba es posible que se necesiten 6 h o más de test. Si se quiere caracterizar 8 sensores se necesitarán 48 h, en cambio con un circuito de este tipo es suficiente con 6 h. Además permitirá estudiar el comportamiento de un máximo de tres sensores bajo distintas condiciones de polarización.

-Se han estudiado los principales inconvenientes asociados a los ISFETs; de-

rivas temporales, histéresis y dependencia térmica. También se ha estudiado la sensibilidad y su dependencia térmica en dos aplicaciones muy concretas, limitadas a medir pH en el laboratorio.

-Los resultados experimentales, derivados del estudio realizado sobre los sensores, permiten establecer el comportamiento general de éstos. A continuación se exponen las características observadas:

- 1º Las derivas temporales dependen del pH, siendo mayores en medios ácidos.
- 2º Las derivas temporales dependen del salto de pH que se produzca.
- 3º La histéresis es consecuencia de las derivas temporales por tanto no tiene que considerarse como un inconveniente adicional.
- 4º En medios ácidos un incremento en la temperatura contribuye a aumentar las derivas temporales y viceversa.
- 5º En medios básicos ocurre lo contrario, al aumentar la temperatura las derivas disminuyen.
- 6º La prueba realizada para establecer la relación entre las derivas temporales y la temperatura confirma que la posibilidad de ofrecer o proponer una solución para compensar su dependencia térmica requiere realizar muchas más pruebas. Los resultados obtenidos llevan a la conclusión de que se trata de una tarea compleja y probablemente sin garantías de conseguir una compensación óptima.
- 7º Ni las condiciones de polarización ni las corrientes de fuga están relacionadas con las derivas temporales.
- 8º La calibración del sensor exige que la diferencia de temperatura entre las muestras de calibración y la solución a medir sea mínima, sobre todo en aplicaciones de precisión. Los cambios bruscos de temperatura, si el sensor se extrae de la solución, provocan variaciones importantes en la respuesta del sensor en especial si se trabaja en medios ácidos.
- 9º La dependencia térmica de la sensibilidad no puede generalizarse, es decir es necesario conocer a qué tipo de aplicación se va a destinar el sensor. Como se ha demostrado, en la primera de las aplicaciones, el propio método de medida lleva asociado un error que impide establecer una dependencia lineal de la sensibilidad con la temperatura.
- 10º El tiempo de respuesta es mayor a medida que aumenta el pH de la solución. Además depende del tipo de aplicación a la que se destine el sensor.
- 11º Se ha demostrado experimentalmente que no existe un punto de operación isotérmico que permita ignorar la influencia de la temperatura en la respuesta del sensor. Sí existe una zona para la cual, considerando

el pH constante, la influencia de la temperatura es menor pero además dicha zona depende de la tensión de polarización aplicada al sensor. Por ello no es posible, sin un acondicionamiento de la señal, trabajar en la zona isotérmica ya que supondría mantener constante el pH y por tanto no sería útil para medir pH. Además habría que estudiar previamente cada sensor para polarizarlo con la tensión adecuada y demostrar que ese punto de operación no varía bajo otras condiciones del entorno. Por ejemplo, en el caso de que por cualquier motivo (descarga eléctrica, radiación electromagnética...) se desplazase su tensión umbral la zona isotérmica se modificaría, lo cual haría que el estudio previo del sensor careciese de sentido. La aplicación del método de compensación evita este problema.

12º Se ha observado que el comportamiento del sensor para medios básicos no es repetitivo. Los resultados experimentales demuestran que no es posible utilizar el sensor bajo las mismas condiciones para barrer todo el rango de pH.

-Los puntos 4º y 5º, sin un estudio más profundo, son contradictorios. De hecho tal afirmación es consecuencia de los resultados experimentales derivados de una única prueba realizada con un sensor. Por tanto no puede considerarse como un comportamiento general. No obstante cabe la posibilidad de que tal comportamiento sea cierto puesto que se ha realizado la prueba experimental. No se insistió en ese tipo de pruebas porque el objetivo era conseguir un método de compensación que no necesitase conocer la dependencia térmica de las derivas temporales. De no haber sido posible establecer un nuevo método de medida habría que haber seguido con este tipo de pruebas para establecer un comportamiento general.

-Las derivas temporales de los sensores estudiados no son reproducibles con total seguridad. Éstas dependen de demasiados factores que no siempre es fácil controlar (pH, salto de pH que se produzca, historia del sensor, temperatura,...) incluso es posible que algunos parámetros no se conozcan todavía. Además los sensores de una misma oblea sometidos a las mismas condiciones de trabajo difieren en su comportamiento.

-Las características observadas ponen de manifiesto la complejidad que supone predecir con seguridad, bajo cualquier condición de trabajo, el comportamiento de este tipo de sensores. Sería necesario realizar multitud de pruebas que considerasen todas las condiciones de trabajo y aún así nunca se podría reproducir su comportamiento con total seguridad. Por ello la solución más adecuada y que permite ignorar todos los problemas es utilizar un sistema de medida FIA de tal modo que antes de realizar cualquier medida se calibre el sensor con una solución tampón.

-Aún así, es posible realizar medidas sin tener que estar continuamente calibrando. Es decir, se calibra una vez y se mide el pH de una muestra, ésta se mantendrá hasta que se introduzca una nueva muestra. El cambio provocado por la introducción de una nueva muestra se referencia a la muestra anterior. En ese caso se hablaría de medidas diferenciales y dependiendo del tipo de aplicación puede que fuese un método de medida correcto. Es necesario en este caso disponer de un sistema automatizado si se quieren realizar medidas en continuo. Además, como consecuencia directa de las derivas temporales, el circuito podría llegar a saturarse.

-Si no se aplica ningún tipo de compensación y quieren realizarse medidas absolutas es necesario tener un periodo de precalentamiento muy grande si se utiliza por primera vez el sensor. Aún así cuando se produce un cambio de pH las derivas iniciales pueden ser distintas y como factor añadido debe considerarse la dependencia térmica.

-Cada vez es más común encontrar circuitos integrados de menor consumo y niveles de alimentación, por ello es vital trabajar con bajos niveles de tensión. Esta característica está directamente relacionada con la necesidad de eliminar las derivas temporales si se quieren realizar medidas en continuo durante mucho tiempo.

-Se ha propuesto, a partir del estudio previo de las características del sensor, un nuevo método de acondicionamiento que permite mantener la respuesta del sensor estable independientemente del pH y de la temperatura de la solución en la que se sumerja. Se ha demostrado experimentalmente su validez frente a cada uno de los inconvenientes estudiados (derivas temporales, temperatura e histéresis).

-El problema de la posible saturación del circuito, en caso de realizar medidas en continuo durante mucho tiempo sigue estando presente. Esto es debido a que la tensión de ruptura del dieléctrico de puerta limita la tensión de polarización que puede aplicarse. Otra de las ventajas del nuevo método de compensación es que el tiempo necesario para llegar a la saturación del circuito se incrementa. Es decir, se realizarán menos calibraciones sobre el sensor y ello en una aplicación real contribuye a disminuir el coste. Menos calibraciones significa menos soluciones tampón de calibración en caso de tratarse de un sistema totalmente automatizado o de lo contrario menor intervención del operario que calibra el sensor con lo cual menor probabilidad de cometer errores.

-El estudio de la sensibilidad indica claramente que no se puede dar un valor concreto, es decir primero es necesario conocer el tipo de aplicación a la que se

va a destinar el sensor. Si puede darse un valor con cierto grado de incertidumbre o variación pero sólo en el caso de utilizar el sensor en un rango concreto de pH, en el cual el comportamiento del sensor sea totalmente repetitivo, puede reducirse el error cometido en la medida.

-Aunque en el capítulo 1 se indica la expresión teórica que relaciona la sensibilidad con la variación térmica se ha demostrado experimentalmente que no siempre es cierto. Según el método de medida es posible que no sea necesario considerar la dependencia térmica de la sensibilidad ya que puede ser que la respuesta del sensor se vea modificada. Así pues para cada aplicación es necesario realizar un estudio de dicha dependencia pues en algunos casos carecerá de sentido realizar una compensación térmica.

-Lo mismo ocurre con el tiempo de respuesta del sensor. En el laboratorio se han simulado dos posibles aplicaciones de los ISFETs, restringiendo su uso a pHs ácidos. Para utilizar el sensor correctamente es necesario dejar un tiempo de respuesta de 30 s cuando el sensor se extrae de la solución y se seca con papel. En el segundo caso, el sensor permanecía en la solución, el tiempo de respuesta se incrementa a medida que el rango de pH también lo hace.

-La principal aportación del presente trabajo es el nuevo método de compensación. Éste permite realizar medidas absolutas sin tener que considerar dependencias térmicas ni derivas temporales, siendo aplicable a cualquier ISFET. La máxima precisión conseguida ha sido de 0.02 upH pero en general el método garantiza en medidas de campo una exactitud de 0.1 upH. Debe tenerse en cuenta la perturbación que se produce al extraer el sensor de la solución para analizar una nueva muestra, éste obliga a considerar un tiempo de respuesta para que su respuesta sea de nuevo estable. Se ha logrado realizar medidas absolutas durante un periodo continuo de 10 h con una precisión de 0.1 upH, hasta ahora esto no era posible a menos que se aplicasen los factores de compensación característicos del sensor.

-El estudio realizado sobre los MEMFETs confirma que su acondicionamiento también puede mejorarse. Para ello es necesario llevar a cabo un estudio similar al de los ISFETs para asegurar la precisión en las medidas. La característica más importante ha sido comprobar la dependencia térmica de éstos ya que no se ha encontrado una dependencia lineal. Las pruebas realizadas no permiten establecer un coeficiente térmico positivo o negativo lo que supondría un problema en el caso de realizar la compensación térmica vía software mediante el parámetro o coeficiente que definiese su comportamiento. Ahora bien aplicando el método de compensación dicha característica no importa puesto que la tensión de polarización se modificará del modo pertinente para mantener su respuesta estable, dentro del rango establecido.

-La utilización de teléfonos móviles modifica el comportamiento del sensor llegando en algunos casos a destruirlo. Se ha observado que las ondas electromagnéticas en el rango de las microondas hacen que la tensión umbral de los sensores se incremente. Este incremento se elimina de nuevo si se somete el sensor a la radiación ultravioleta.

-La radiación electromagnética no puede ignorarse tanto si se aplica o no el método de compensación. El problema reside en que dicha radiación aunque en algún caso no influya en su tensión umbral si que le da mayor inestabilidad a la respuesta del sensor. Por ello sí se está realizando una compensación que requiere precisión no se puede permitir una respuesta inestable ya que de lo contrario se detectarían cambios de pH que en realidad no existen.

-Otro aspecto importante respecto al incremento de la inestabilidad, debido a la telefonía móvil, es cómo eliminarla o retrasar su efecto sobre el sensor. Se ha comprobado experimentalmente que modificando las condiciones de polarización puede obtenerse cierta inmunidad a las radiaciones. Para ello debe incrementarse la tensión de polarización aplicada al sensor.

-Como conclusión global del trabajo realizado cabe decir que los ISFETs son sensores que a pesar de ser conocidos desde los años 70 es necesario seguir insistiendo en su estudio puesto que puede mejorarse tanto su comportamiento como su acondicionamiento. Respecto a los sensores estudiados en este trabajo, todos ellos de nitruro de silicio, a pesar de pertenecer a obleas diferentes se puede optimizar su funcionamiento. Es imposible plantear la metodología a seguir para acondicionar correctamente los sensores estudiados. Son muchos los parámetros que les pueden influir al igual que las aplicaciones de destino. No obstante se ha propuesto y verificado un nuevo método de acondicionamiento que es independiente tanto de los parámetros que pueden dar lugar a un mal funcionamiento como del sensor al que se aplique. La exactitud en la respuesta puede mejorarse si se acotan las condiciones de trabajo. Por tanto las características que deben conocerse de los sensores pertenecientes a una oblea para conseguir buena exactitud quedan muy reducidas. En primer lugar, determinar el rango de variación térmica de la aplicación, si éste es pequeño puede ignorarse tal dependencia. De lo contrario hay que realizar un estudio de la dependencia térmica de la sensibilidad. En segundo lugar, estudiar el tiempo de respuesta del sensor. Tan sólo son necesarias estas dos características, con ellas se puede establecer la exactitud en cada aplicación. Los resultados experimentales demuestran que no es posible exigir unas condiciones de medida y exactitud, siempre ocurrirá lo contrario. Es decir, conociendo la aplicación y estudiando el sensor bajo las condiciones de trabajo pertinentes se establecerá la exactitud de las medidas y éstas no podrán generalizarse para otro tipo de aplicación. El comportamiento del sensor está muy condicionado por las

condiciones del entorno.

Capítulo 10

Trabajos futuros

En este trabajo se han abordado muchos puntos para poder llegar al principal objetivo, es decir optimizar el método de acondicionamiento así como la implementación de un nuevo circuito acondicionador. Durante la realización del mismo se han detectado algunos aspectos del comportamiento de los sensores que deben ser estudiados con mayor profundidad. A continuación se exponen algunos de los puntos en los que se debe insistir con el fin de optimizar el uso de los sensores estudiados.

-Estudio del comportamiento de los ISFETs en medios básicos, conocer el tiempo de respuesta así como su comportamiento frente a cambio de pH. Determinar si las características observadas durante la realización del trabajo se deben a que el sensor no responde correctamente o bien que necesita otras condiciones de acondicionamiento.

-La influencia de la radiación electromagnética observada durante la realización del estudio debe constituir necesariamente uno de los principales objetivos a seguir. El uso de la telefonía móvil es un hecho cada vez más cotidiano por lo que se requiere encontrar el modo de inmunizar el sensor ante las radiaciones electromagnéticas. Por otra parte la característica observada abre a su vez nuevos campos de aplicación, es decir si se encuentra la relación existente entre la radiación electromagnética y la inestabilidad que provoca en el sensor puede llegar a utilizarse como un sensor de microondas de gran utilidad en aplicaciones medio-ambientales.

-A pesar de que durante las pruebas el sensor no ha soportado picos de tensión debe tenerse en cuenta esta posibilidad y evitarla. Es decir, optimizar el circuito de polarización para impedir que el sensor pueda someterse a picos de tensión.

-En la actualidad además de tender a miniaturizar los dispositivos o sensores también hay un creciente interés en la conexión de los mismos por internet.

Ésta es una opción de gran interés y viable. Por ello como futuro trabajo se plantea el reducir todavía más el sistema de instrumentación. Se ha pensado en implementar un tercer circuito de acondicionamiento y controlarlo con un microprocesador, eliminando de este modo el pc y disponer de un instrumento portátil con la posibilidad de conectarse a internet o a otro pc por el puerto serie.

-En cuanto a los sensores MEMFETs debe realizarse de igual modo la optimización en su acondicionamiento electrónico. Dicha tarea no es muy compleja puesto que la experiencia adquirida en los sensores ISFETs es directamente aplicable a los MEMFETs. Es decir, se requiere estudiar la dependencia térmica de su sensibilidad y tiempo de respuesta en aplicaciones concretas, ignorando la dependencia térmica de las derivas temporales.

Capítulo 11

Publicaciones

11.1 Patente solicitada

-”Sistema de medida basado en sensores ISFTE/MEMFETs que permite variar el punto de operación del sensor y determinar la concentración de iones en un medio líquido”. S. Casans, D. Ramírez, A.E. Navarro, J. Pelegrí. Número solicitud: P200001621.

11.2 Congresos

-” Novel constant current driver for ISFET/MEMFETs characterization”. S.Casans, A. E. Navarro, J. Pelegrí, A. Baldi, N. Abramova. International Meeting on Chemical Sensors 2000 (Basilea).

-”Instrumentation System Applied to the ISFET/MEMFETs Sensor’s Characterization”. S.Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, A. Baldi, N. Abramova. 3ª Conferencia de Dispositivos Electrónicos 2001 (Granada).

-”Circuito acondicionador aplicado a la caracterización de sensores ISFET/MEMFETs”. S. Casans, A.E. Navarro, D. Ramírez, R. García, A.Baldi, N. Abramova. Seminario Anual de Automática, Electrónica Industrial e Instrumentación 2001 (Matanzas), Cuba.

-”Sistema de instrumentación aplicado a la caracterización de sensores ISFET/MEMFETs”. S.Casans, A.E.Navarro, D.Ramírez, N. Abramova, A. Baldi. VI Rencontre Transfrontalière Capteurs et Biocapteurs 2001(Toulouse).

-”Nuevo circuito de polarización para la caracterización de ISFET/ MEMFETs”. S.Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, J. M. Espí, A. Baldi, N. Abramova. XXVII Reunión Bienal de la Real Sociedad Española de Física 2001 (Sevilla).

-”Instrumentation system to improve ISFET behaviour” S.Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, J.M. Espí, A. Baldi, N. Abramova. IEEE Instrumentation and Measurement Technology Conference 2002 (Alaska).

-”Novel Voltage Controlled Conditioning Circuit Applied to the ISFETs Temporary Drift and Thermic Dependency”. S.Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, E. Castro, A. Baldi, N. Abramova. International Meeting Chemical on Sensors 2002 (Boston).

-”Novel thermic and temporary drifts compensation method applied to ISFETs/MEMFETs”. S.Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, A. Salazar, A. Baldi, N. Abramova. International Meeting Chemical on Sensors 2002 (Boston).

-”Circuito de compensación electrónica aplicado a sensores químicos de estado sólido”. S. Casans, H. Mantilla, A. E. Navarro, D. Ramírez, A. Baldi. Seminario Anual de Automática, Electrónica Industrial e Instrumentación 2002 (Alcalá de Henares).

-”Circuito controlado por tensión aplicado a la caracterización de sensores químicos de estado sólido(ISFETs)”. S. Casans, E. Navarro, A. E. Navarro, D. Ramírez, A. Salazar. Electrica’02 (Santiago de Cuba).

-”Nuevo método de compensación electrónica aplicado a sensores ISFETs”. S. Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, A. Salazar, N. Abramova. Telec’2002 (Santiago de Cuba).

-”Novel Compensation Method for Absolute Measurements Using ISFETs”. S. Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, N. Abramova, A. Baldi. Eurosensors XVI 2002 (Praga).

11.3 Revistas

-”Circuit provides constant current for ISFET/MEMFETs”. S. Casans, D. Ramírez, A.E. Navarro. EDN, Octubre, 2000

-”Novel constant current driver for ISFET /MEMFETs characterization”. S.Casans, A. E. Navarro, J. Pelegrí, A. Baldi, N. Abramova. Sensors and Actuators B 76(2001) 629-633

-”Instrumentation system to improve ISFET behaviour” S.Casans, A. E. Navarro, D. Ramírez, J.M. Espí, A. Baldi, N. Abramova. IEEE Transactions on Instrumentation and Measurement (P.A.)

Apéndice A

Medidas experimentales

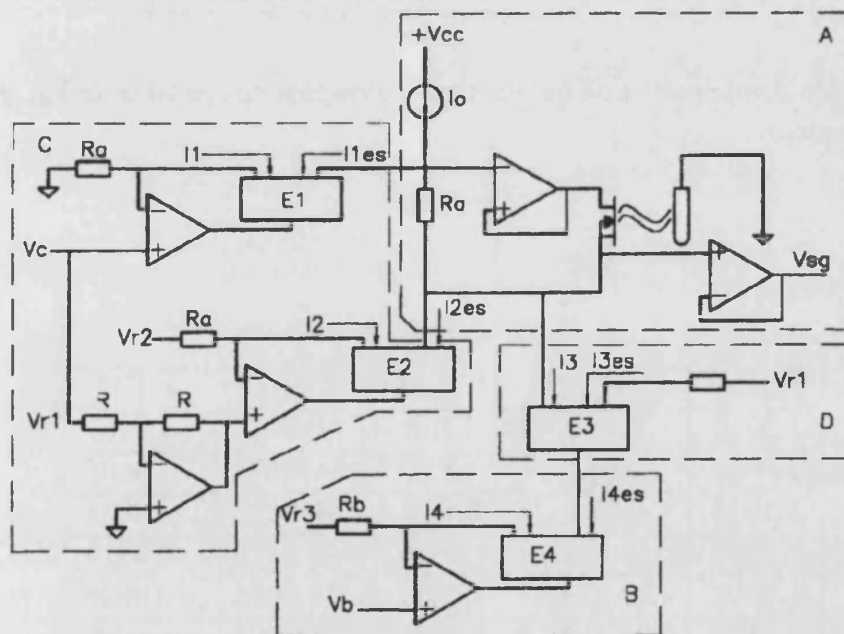


Figura A.1: Circuito de polarización: tensión y corriente variables.

Apéndice A. Medidas experimentales

$I_{1es}(\mu A)$	$V_{ds}(V)$	$V_{ds}(V)$	$\epsilon_{abs}(mV)$	$\epsilon_r(\%)$
2.441	1.9512	1.9495	-1.7	-0.0857
4.8824	1.9024	1.9004	-2.0	-0.1026
9.765	1.8047	1.8020	-2.7	-0.1489
14.648	1.7070	1.7042	-2.8	-0.1664
19.530	1.6094	1.6063	-3.1	-0.1921
24.413	1.5117	1.5085	-3.2	-0.2146
48.824	1.0235	1.0214	-2.1	-0.2071
53.708	0.9258	0.9239	-1.9	-0.2095
73.239	0.5352	0.5349	-0.3	-0.0598
87.887	0.2423	0.2431	0.8	0.3467
ideal		experimental		

Tabla A.1: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de V_{ds} y los errores absolutos y relativos.

$V_{ds}(V)$	$I_{1es}(\mu A)$	$I_{1es}(\mu A)$	$\epsilon_{abs}(\mu A)$	$\epsilon_r(\%)$
1.9512	2.441	2.358	-0.0834	-3.4161
1.9023	4.882	4.815	-0.0674	-1.3805
1.8046	9.765	9.736	-0.0296	-0.3031
1.7070	14.648	14.636	-0.0120	-0.0819
1.6094	19.530	19.530	-0.0004	-0.0020
1.5117	24.412	24.424	0.0112	0.0459
1.0235	48.824	48.799	-0.0250	-0.0512
0.9258	53.708	53.665	-0.0430	-0.0801
0.5352	73.239	73.133	-0.106	-0.1447
0.2422	87.887	87.725	-0.162	-0.1843
ideal		experimental		

Tabla A.2: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{1es} y los errores absolutos y relativos.

$V_{ds}(V)$	$I_{2es}(\mu A)$	$I_{2es}(\mu A)$	$\epsilon_{abs}(\mu A)$	$\epsilon_r(\%)$
1.9512	97.558	97.430	-0.128	-0.1318
1.9023	95.117	94.995	-0.122	-0.1289
1.8046	90.234	90.108	-0.126	-0.1401
1.7070	85.352	85.250	-0.102	-0.1195
1.6094	80.469	80.368	-0.101	-0.1263
1.5117	75.587	75.500	0.087	0.1154
1.0235	51.176	51.093	-0.083	-0.1622
0.9258	46.292	46.240	-0.052	-0.1123
0.5352	26.761	26.652	-0.109	-0.4073
0.2422	12.113	11.910	-0.203	-1.6759
ideal		experimental		

Tabla A.3: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{2es} y los errores absolutos y relativos.

$I3(\mu A)$	$I3(\mu A)$	$\epsilon_{abs}(\mu A)$	$\epsilon_r(\%)$
1.9512	97.558	-0.532	-15.461
1.9023	95.117	-0.517	-8.796
1.8046	90.234	-0.493	-4.585
1.7070	85.352	-0.514	-3.285
1.6094	80.469	-0.544	-2.651
1.5117	75.587	0.537	-2.112
1.0235	51.176	-0.656	-1.316
0.9258	46.292	-0.703	-1.285
0.5352	26.761	-0.818	-1.102
0.2422	12.113	-0.987	-1.110
ideal	experimental		

Tabla A.4: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de $I3$ y los errores absolutos y relativos.

$I_{ds}(\mu A)$	$I_{ds}(\mu A)$	$\epsilon_{abs}(\mu A)$	$\epsilon_r(\%)$
2.441	2.438	-0.003	-0.1393
4.882	4.884	0.002	0.0328
9.765	9.787	0.021	0.2191
14.648	14.666	0.018	0.1229
19.530	19.539	0.008	0.0440
24.413	24.417	0.004	0.0172
48.824	48.719	-0.105	-0.2151
53.708	53.550	-0.158	-0.2942
73.239	72.962	-0.277	-0.3782
87.887	87.512	-0.375	-0.4267
ideal	experimental		

Tabla A.5: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{ds} y los errores absolutos y relativos.

$I_4(\mu A)$	$I_4(\mu A)$	$\epsilon_{abs}(\mu A)$	$\epsilon_r(\%)$
6.882	6.930	0.05	0.70
11.765	11.980	0.22	1.83
21.531	21.841	0.31	1.44
31.296	31.588	0.29	0.93
41.061	41.325	0.26	0.64
50.826	51.133	0.31	0.60
99.648	99.704	0.06	0.06
109.416	109.401	-0.01	-0.01
148.478	148.153	-0.33	-0.22
177.774	177.290	-0.48	-0.27
ideal	experimental		

Tabla A.6: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_4 y los errores absolutos y relativos.

$I_{3es}(\mu A)$	$I_{3es}(\mu A)$	$\epsilon_{abs}(\mu A)$	$\epsilon_r(\%)$
2.438	2.797	0.359	14.72
4.884	5.183	0.299	6.12
9.787	10.030	0.243	2.48
14.666	14.795	0.129	0.88
19.539	19.631	0.092	0.47
24.417	24.437	0.020	0.08
48.719	48.400	-0.319	0.65
53.550	53.168	-0.382	0.71
72.962	72.341	-0.621	0.85
87.512	86.755	-0.757	0.86
ideal	experimental		

Tabla A.7: Tabla comparativa de los valores reales-experimentales de I_{3es} y los errores absolutos y relativos.

Apéndice A. Medidas experimentales

Apéndice B

Subrutinas del instrumento virtual

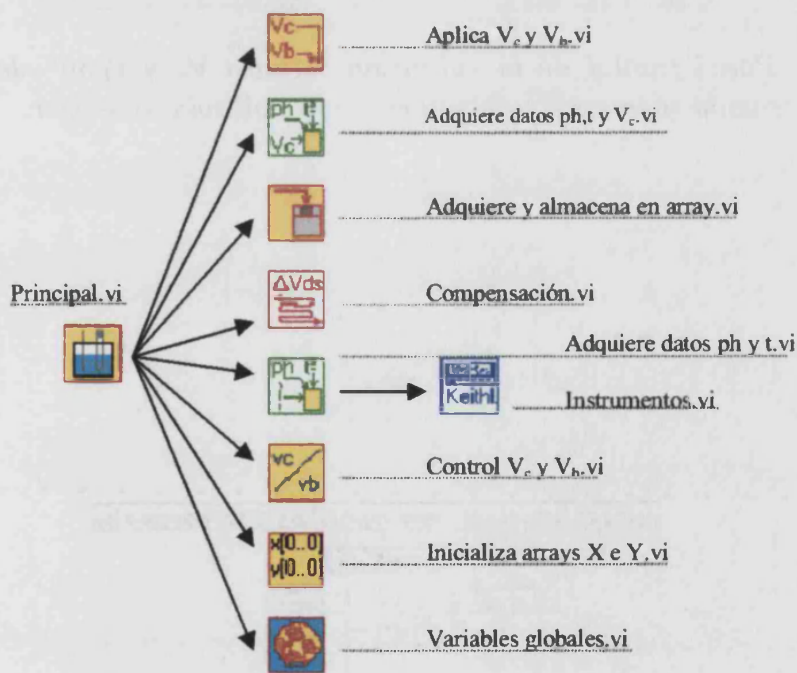


Figura B.1: Diagrama jerárquico de las subrutinas que componen el pH-metro virtual. La subrutina "Adquiere datos ph, t y V_c .vi" es equivalente a la subrutina "Adquiere datos ph y t.vi".

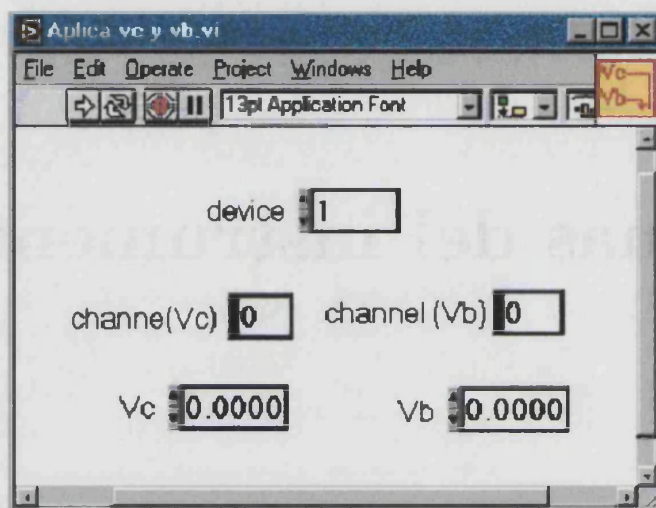


Figura B.2: Panel frontal de la subrutina "Aplica V_c y $V_b.vi$ " desarrollada para controlar la tensión y corriente de polarización aplicada al sensor.

Aplica las tensiones de control según la Ids y la Vds especificadas:

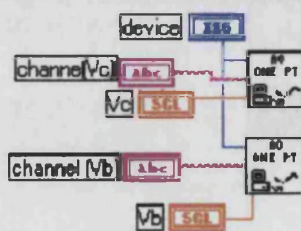


Figura B.3: Diagrama de flujo de la subrutina "Aplica V_c y $V_b.vi$ ".



Figura B.4: Panel frontal de la subrutina "Adquiere y almacena en array.vi" desarrollada para almacenar en un fichero los datos adquiridos y actualizar las gráficas.

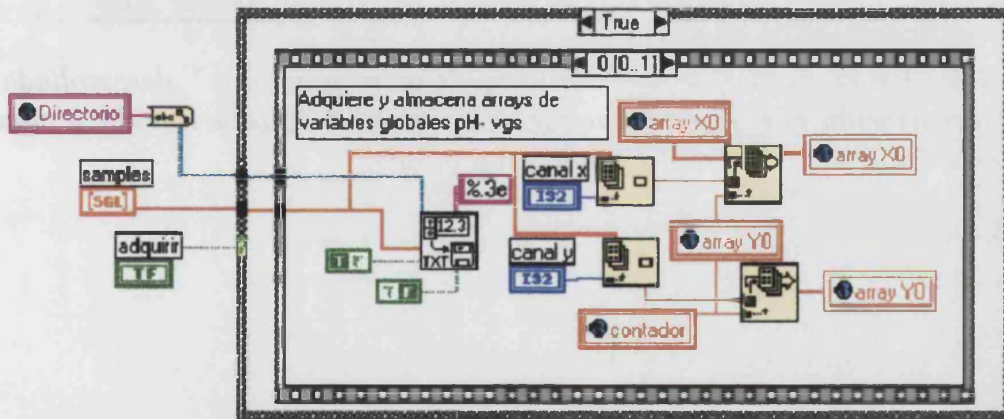


Figura B.5: Diagrama de flujo de la subrutina "Adquiere y almacena en array.vi".

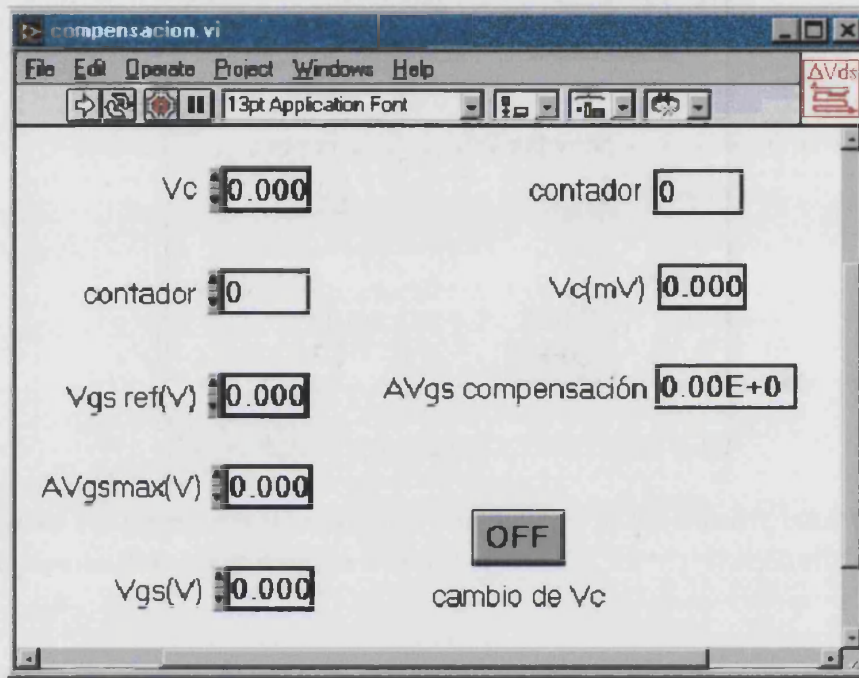


Figura B.6: Panel frontal de la subrutina "Compensación.vi" desarrollada para calcular la variación que debe producirse en la tensión de polarización y mantener la respuesta del sensor dentro del rango especificado.

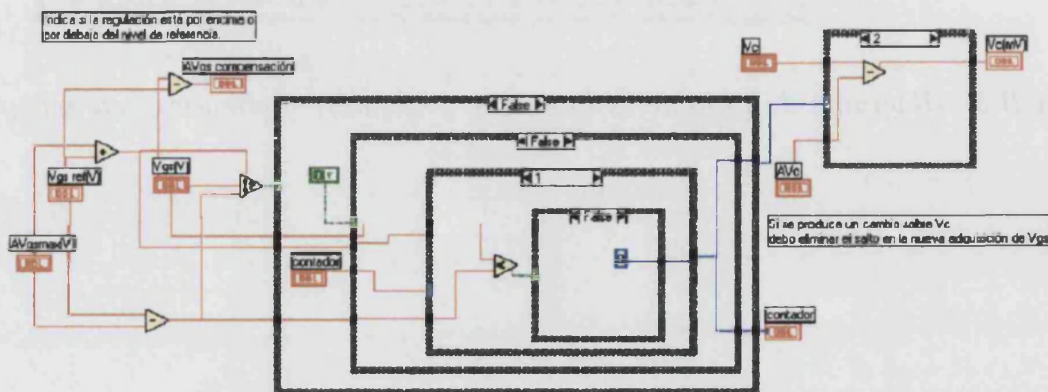


Figura B.7: Diagrama de flujo de la subrutina "Compensación.vi".

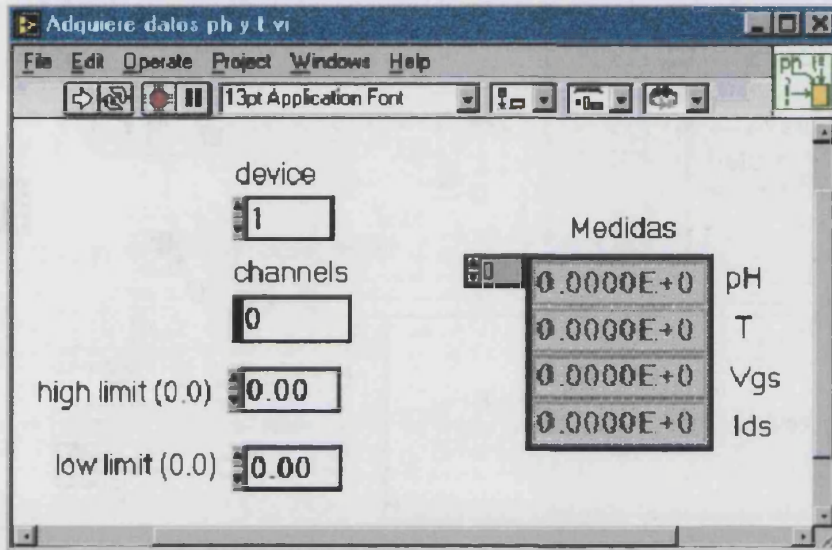


Figura B.8: Panel frontal de la subrutina "Adquiere datos pH y T.vi" desarrollada para adquirir los datos experimentales y mostrarlos en el panel principal.

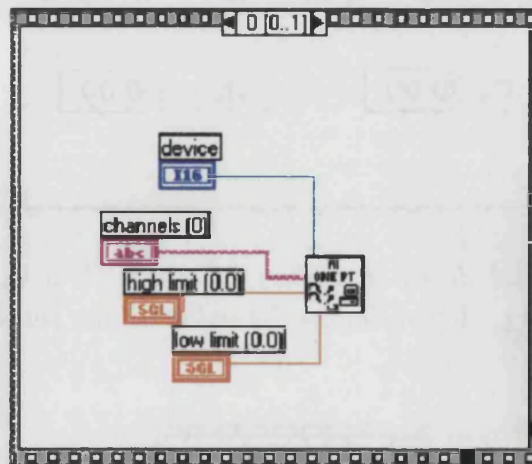


Figura B.9: Diagrama de flujo de la subrutina "Adquiere datos pH y T.vi".

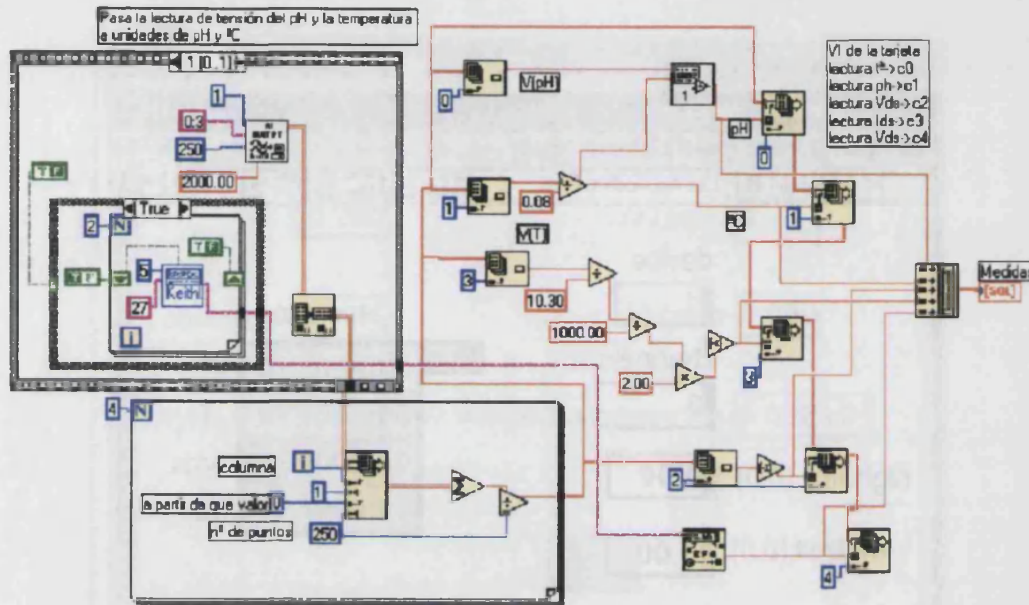


Figura B.10: Diagrama de flujo de la subrutina "Adquiere datos pH y T.vi".

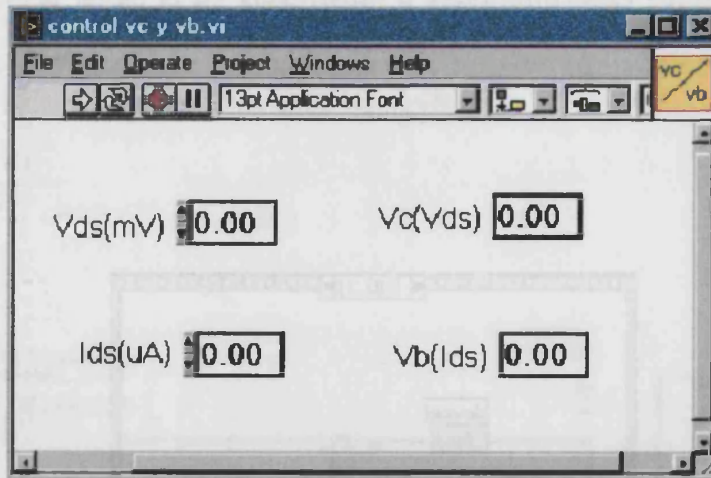


Figura B.11: Panel frontal de la subrutina "Control V_c y V_b .vi" desarrollada para obtener el valor de V_c y V_b , dependiendo del valor de las resistencias del circuito.

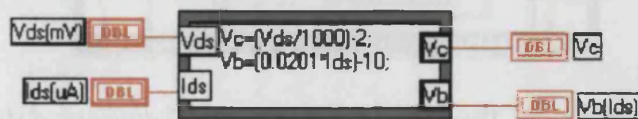


Figura B.12: Diagrama de flujo de la subrutina "Control V_c y V_b .vi".

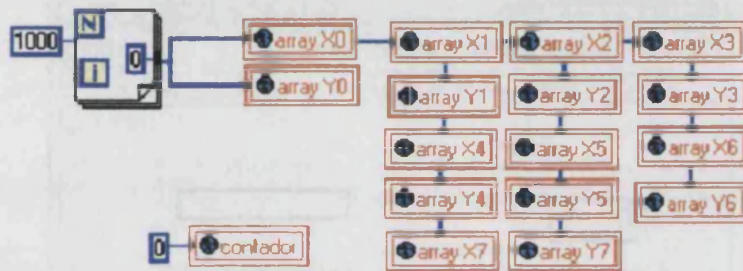


Figura B.13: Diagrama de flujo de la subrutina "Inicializa arrays X e Y.vi" desarrollada para inicializar las gráficas.

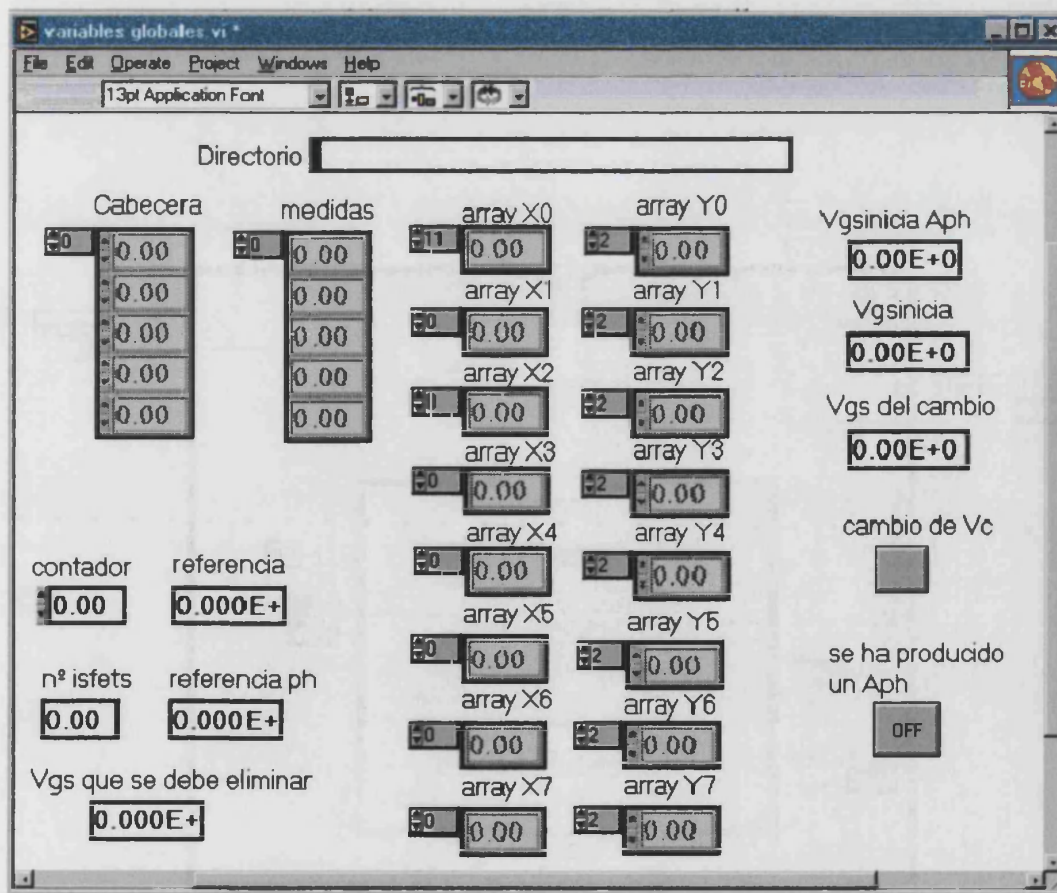


Figura B.14: Panel de la subrutina "Variables globales.vi" desarrollada para mantener el valor de todas las variables que son compartidas por distintas subrutinas.

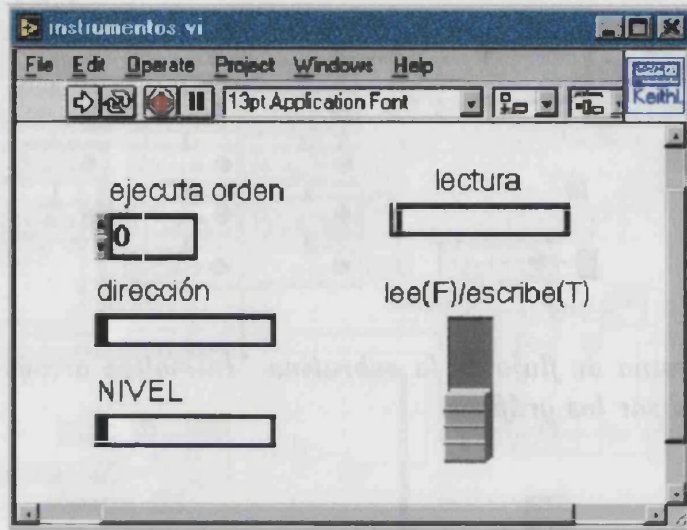


Figura B.15: Panel frontal de la subrutina "Instrumentos.vi".

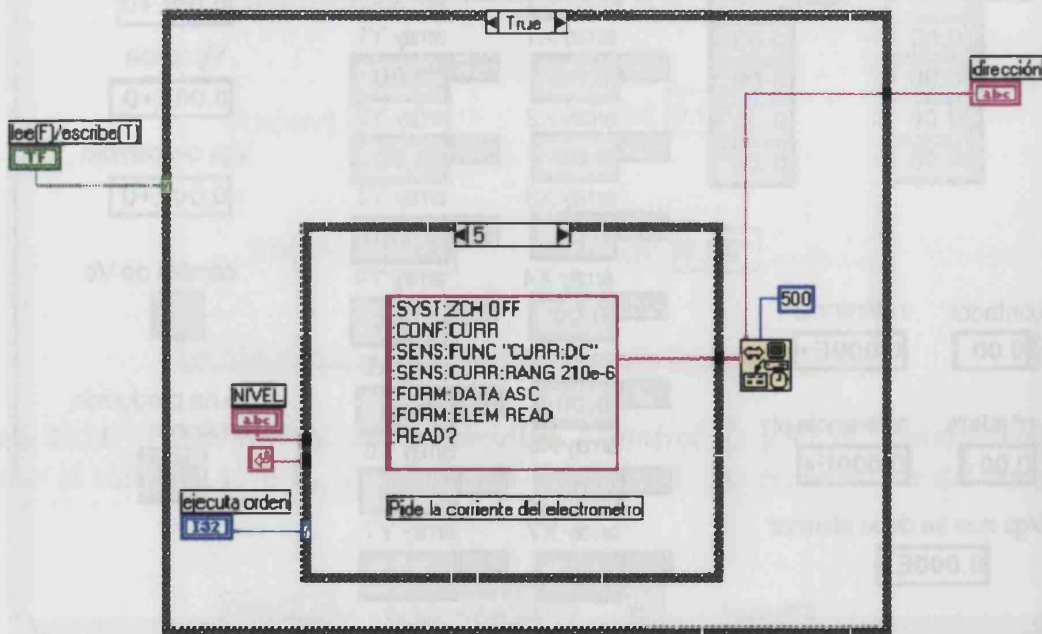


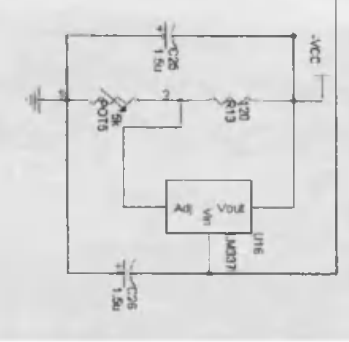
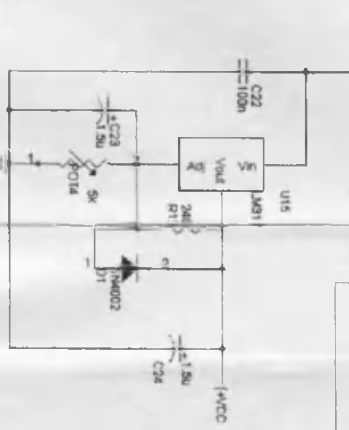
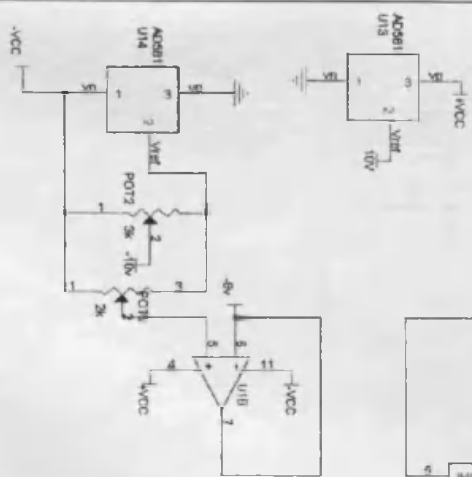
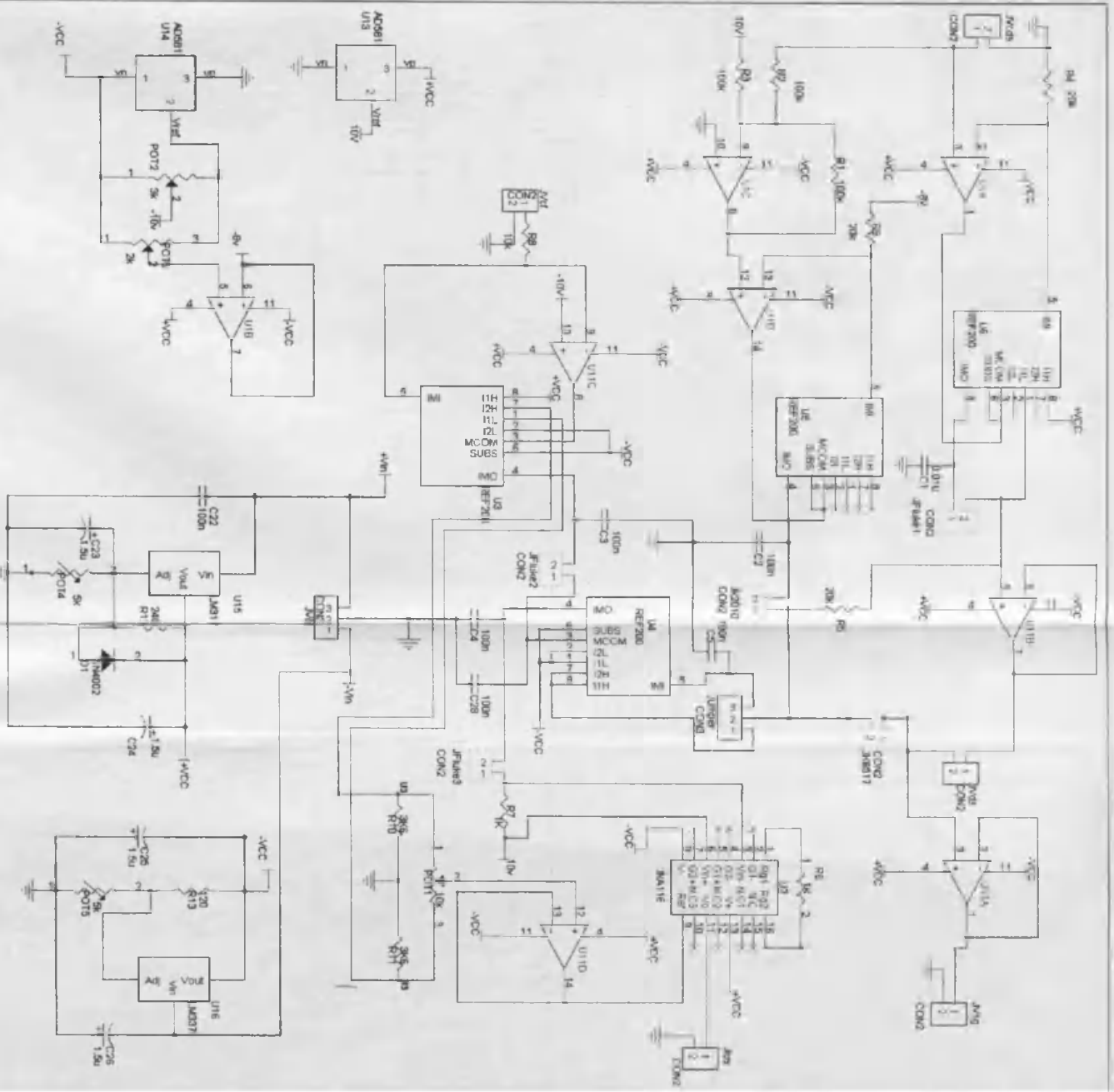
Figura B.16: Diagrama de flujo de la subrutina "Instrumentos.vi".

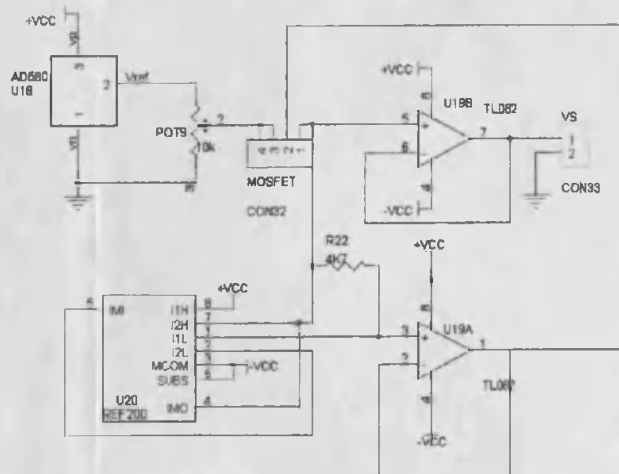
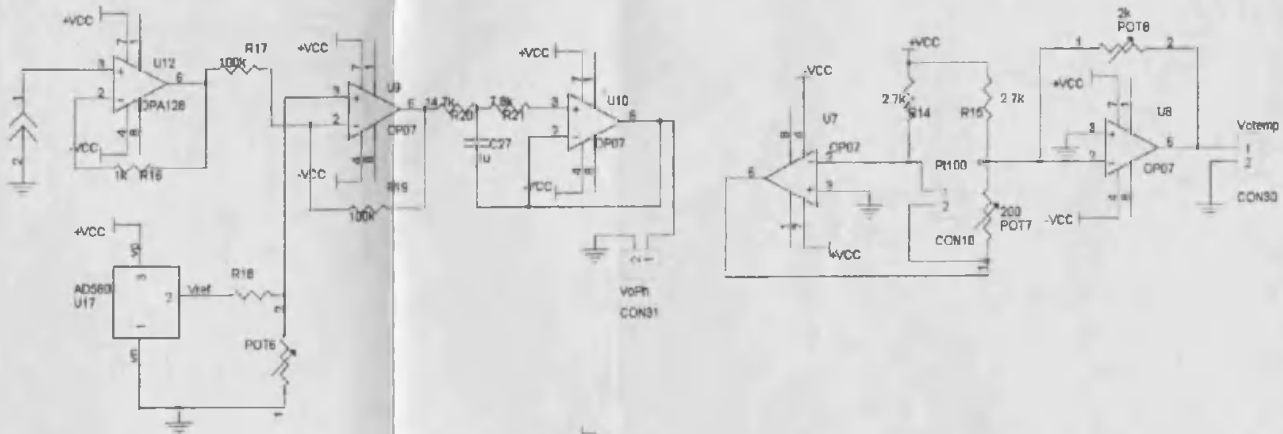
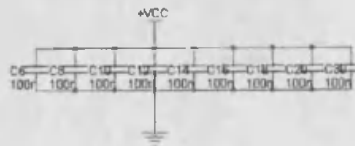
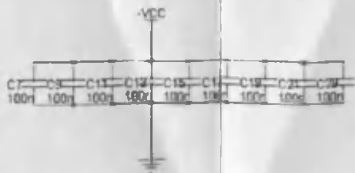


Apéndice C

Esquemas eléctricos

Apéndice C. Esquemas eléctricos





File	Circuito de medida ISFETS	
Size	Document Number	REV
C	Definitivo	2
Date:	Wednesday, July 11, 2001	Sheet 1 of 1

UNIVERSITAT DE VALÈNCIA

FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS

Reunido el Tribunal que suscribe, en el día de la data,
acorda otorgar, per unanimitat, a aquesta Tesi Doctoral
del/la/los/les Silvia Casans Berja
la qualificació de Excel·lent Cum Laude

València a 26 d Juliol de 18 2002

El Secretari,

El President,



[Handwritten signature]

[Handwritten signature]